

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Funcionalização de Substratos Têxteis:
Promoção da Proteção à Radiação Ultravioleta***

Tese de Mestrado

de

Ana Isabel Teixeira Martins de Carvalho

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal



Orientador na FEUP: Prof. Fernando Pereira

Orientador no CITEVE: Eng.º José Morgado



Departamento de Engenharia Química

fevereiro de 2016

*Para os meus pais,
por serem o meu norte.*

Agradecimentos

A realização deste trabalho contou com importantes apoios, sem os quais este documento não se teria tornado possível. A eles estarei eternamente grata.

Ao meu orientador, Prof. Fernando Pereira, pela disponibilidade, dedicação e apoio demonstrado. As suas opiniões e críticas dadas ao longo de todo processo guiaram o bom desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador, Eng.º José Morgado, ao qual tenho uma enorme admiração pelas suas qualidades profissionais e humanas. Expresso a minha gratidão por toda a paciência, pela sua dedicação, por todo o conhecimento transmitido e a disponibilidade prestada para a discussão de pontos fundamentais de todo o trabalho.

Ao Técnico de Tinturaria Manuel Seara, pela dedicação, trabalho e ajuda prestada na preparação das amostras, bem como todo o conhecimento transmitido das técnicas de tinturaria. Fico-lhe grata pelas palavras de incentivo sempre manifestadas.

À unidade de Laboratórios Certificados do CITEVE, em especial à Vera Sousa, onde foi possível a quantificação do fator de proteção à radiação ultravioleta das amostras preparadas.

Ao Eng.º Filipe Rodrigues pelo auxílio prestado na caracterização das malhas.

Ao departamento de Tecnologia e Engenharia do CITEVE, pela simpatia com que me receberam e disponibilidade demonstrada. Um agradecimento especial aos meus colegas que tive o privilégio de conhecer, um bem-haja pela simpatia.

Por último, e não menos importante, tenho ao que agradecer às “minhas” pessoas.

Agradeço aos meus pais, do fundo do coração, todo o sacrifício feito ao longo destes anos para proporcionarem todos os meios necessários à minha formação académica e a mais importante de todas, a minha formação pessoal. Agradeço-vos a força que me deram em todos os momentos, por sempre acreditarem nas minhas capacidades em todo e qualquer momento e os importantes valores humanos que sempre me transmitiram.

Ao meu irmão, Jorge, que sempre me incentivou a superar-me e me deu a maior alegria do mundo, a minha afilhada, a Ana Francisca. És a prova de que devemos correr atrás dos nossos sonhos.

À minha avó paterna, um exemplo de mulher que criou um homem à sua semelhança, tenho o gosto de a deixar orgulhosa por me ver a terminar esta etapa tão decisiva.

Ao Carlos, agradeço toda a paciência demonstrada nos momentos mais complicados, por sempre acreditar em mim e o apoio que me deu, todos os dias sem exceção. Foi um prazer entrares na minha vida num momento tão crucial, foste o meu porto seguro.

À Sara, a amiga de todas as horas, com quem tive o privilégio de partilhar este importante percurso, pela ajuda a transpor obstáculos. Um obrigada pela amizade e apoio incondicional.

Resumo

Dados divulgados pela Organização Mundial de Saúde indicam que se registam anualmente 232 000 casos de melanomas malignos. Esta neoplasia, embora seja a mais rara dos cânceros de pele, é a que revela uma maior taxa de mortalidade.

Deste modo, a prevenção é fundamental para travar o desenvolvimento deste tipo de neoplasia, sendo o uso de peças de vestuário adequadas um dos métodos mais importantes preconizados pela Organização Mundial de Saúde.

É neste contexto que se insere o presente trabalho, que tem por objetivo o estudo dos fatores que condicionam a proteção à radiação ultravioleta conferida pelos substratos têxteis. Os fatores condicionantes selecionados para estudo foram: a composição, a estrutura do substrato têxtil, a cor e a aplicação de agentes funcionais - absorvedores de radiação ultravioleta.

A quantificação da proteção à radiação UV foi efetuada por análise espectrofotométrica do UPF segundo a norma AS/NSZ 4399:1996. A apreciação da durabilidade da funcionalização foi avaliada através da simulação do ciclo de vida dos produtos por ensaios de lavagem doméstica.

O estudo foi realizado em estruturas têxteis do tipo malha, com duas composições distintas, tipicamente utilizadas em vestuário de Verão: 100% algodão e 90% poliamida com 10% elastano. Cada uma das composições foi estudada em duas estruturas com características diferentes - massa linear, espessura e densidade, e foram selecionadas três tonalidades: clara, média e escura. Os agentes funcionais utilizados, ambos de acesso comercial, foram *UV-SUN® CEL LIQ* da *Huntsman* e o *Rayosan® C Paste* da *Clariant*. O tingimento das malhas foi promovido por esgotamento e o processo de funcionalização foi aplicado em simultâneo com o tingimento.

Verifica-se que as estruturas de maior massa linear, espessura e densidade, à base de poliamida/elastano e de tonalidades mais escuras são as que apresentam um maior valor de proteção UV. A funcionalização química promovida pela aplicação do *UV-SUN® CEL LIQ* mostrou-se a mais eficaz e durável mesmo após 40 ciclos de lavagens.

Palavras-chave: Melanoma, Proteção, Ultravioleta, Têxtil.

Abstract

According to data from the World Health Organization, annually 232 000 cases of malign melanomas are registered. This neoplasia, even though, it is the rarest type of skin cancer, is the deadliest.

Therefore, prevention is key to stop the development of this neoplasia, where the use of appropriate clothing is the most important method advised by the World Health Organization.

It is in this context that this project is inserted, having as objective the study of the factors that condition ultraviolet protection by textile materials. The factors selected for this study were: composition and structure of the textile materials, color and the use of functional agents - UV radiation absorbers.

The UV radiation protection was quantified through UPF spectrophotometric analysis according to the norm AS/NSZ 4399:1996. The functionalization durability was evaluated by simulation of the life cycle of products through domestic washing.

Different knitted fabrics were used, with two distinct compositions typically used in summer clothing: 100% cotton and 90% polyamide with 10% elastane. Each composition was studied in two different structures with distinct characteristics - linear density, thickness and number of threads per unit length, with three tones: light, medium and dark. The functional agents used, both commercial, were UV-SUN® CEL LIQ from Huntsman and Rayosan® C Paste from Clariant. The dyeing of the knitted fabrics was promoted through exhaustion and the functionalization process was applied simultaneously.

It is verified that the structures with the higher linear mass, thickness and density, of polyamide and elastane of darker tones are the ones with the higher UV protection value. The chemical functionalization promoted by UV-SUN® CEL LIQ was the most effective and durable, even after 40 washing cycles.

Key-Words: Melanoma, Protection, Ultraviolet, Textile.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Ana Isabel Teixeira Martins de Carvalho

Porto, 25 de fevereiro de 2016

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Sector Têxtil - Desenvolvimento de Têxteis Funcionais.....	5
2.2	Têxteis Funcionais com Proteção à Radiação Ultravioleta.....	6
2.2.1	Radiação UV.....	6
2.2.2	Efeitos da Radiação Ultravioleta no Ser Humano.....	7
2.2.2.1	Cancro de Pele: Melanoma Maligno	8
2.2.3	Proteção Ultravioleta Promovida pelos Têxteis	10
2.2.3.1	Fatores Condicionantes da Proteção UV do Substrato Têxtil	11
2.2.4	Melhoramento do UPF: Absorvedores de Ultravioletas	12
2.2.4.1	Absorvedores Inorgânicos	13
2.2.4.2	Absorvedores Orgânicos	14
2.2.4.2.1	UV-SUN® CEL LIQ	16
2.2.4.2.2	Rayosan® C Paste.....	16
2.3	Métodos de Incorporação em Substratos Têxteis	16
2.3.1	Incorporação por Funcionalização Química	17
3	Materiais e Métodos	19
3.1	Caracterização das Malhas	19
3.1.1	Massa Linear	19
3.1.2	Espessura	20
3.1.3	Densidade - Determinação do Número de Fios por Unidade de Comprimento	21
3.2	Preparação de Amostras	21
3.2.1	Tingimento: Malhas de Algodão	22
3.2.2	Tingimento: Malhas de Poliamida	26
3.2.3	Funcionalização Química	29
3.2.3.1	Funcionalização Química: Processo de Tingimento	29
3.2.3.2	Funcionalização Química: Processo no Pós - Tingimento	31

3.3	Validação de Resultados	32
3.3.1	Avaliação do Fator de Proteção à Radiação UV	32
3.3.2	Ensaio de Lavagem	34
3.3.3	Colorimetria: Medição da Diferença de Cor	35
4	Apresentação e Discussão de Resultados	37
4.1	Caracterização das Malhas em Análise	37
4.2	Evolução do UPF: 1^{as} Estruturas Têxteis.....	37
4.2.1	Influência do Tipo de Fibra no UPF	38
4.2.2	Influência da Cor no UPF	38
4.2.3	Influência da Aplicação de Absorvedores de Radiação Ultravioleta no UPF	39
4.3	Evolução do UPF: 2^{as} Estruturas Têxteis.....	40
4.3.1	Influência do Tipo de Fibra e Estrutura no UPF	40
4.3.2	Influência da Cor no UPF	41
4.3.3	Influência da Aplicação de Absorvedores Ultravioleta no UPF	42
4.3.4	Influência das Lavagens Domésticas no UPF	42
4.4	Medição da Diferença de Cor	44
5	Conclusões	47
5.1	Objetivos Realizados	47
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	47
5.3	Apreciação final	48
6	Referências	49
Anexo I - Tratamentos Prévios		51
Anexo II - Resultados detalhados do UPF: 1^{as} Estruturas Têxteis.....		53
Anexo III - Resultados detalhados do UPF: 2^{as} Estruturas Têxteis		55
Anexo IV - Análise Comparativa das Amostras Preparadas.....		57

Índice de Figuras

Figura 1. Classes de absorvedores ultravioletas: i) 2-hidroxibenzofenonas; ii) 2-hidroxifenilbenzotriazol; iii) 2-hidroxifeniltriazinas; iv) oxanilidas. (Fonte: Brock, Groteklaes e Mischke, 2000)	14
Figura 2. Absorção de radiação UV pelo mecanismo ESPIT. (Fonte: Kim, 2015)	15
Figura 3. Mecanismo de absorção de radiação UV para derivados de oxanilidas (Fonte: Pospíšil e Nespurek, 2000)	16
Figura 4. Medidor de espessura Karl Schröder KG.	20
Figura 5. Secadora: Roqtunnel T3080E.	22
Figura 6. Máquinas de tingimento laboratorial: (a) Mathis CH-8155 exterior e interior, respectivamente, (b) Mathis CH-8156 exterior e interior, respectivamente, (c) Copos de tingimento Mathis.	22
Figura 7. Representação esquemática da ligação covalente entre o corante com grupo funcional triazina e o grupo hidroxilo da fibra de algodão. (Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000)	23
Figura 8. Evolução da temperatura do ciclo de tingimento do algodão em função do tempo.	25
Figura 9. Representação das ligações estabelecidas entre as fibras de poliamida e os corantes ácidos. (Fonte: Oliveira, 2009)	26
Figura 10. Evolução da temperatura do ciclo de tingimento da poliamida em função do tempo.	28
Figura 11. Evolução da temperatura em função do tempo no processo de funcionalização química durante o tingimento do algodão, à esquerda, e da poliamida, à direita.	30
Figura 12. Evolução da temperatura em função do tempo nos processos de acabamento com o Rayosan® C Paste para malhas de algodão à esquerda e poliamida, à direita.	32
Figura 13. Medidor do fator de proteção de substratos têxteis: UV-2000F da Labsphere.....	33
Figura 14. Sistema de cores CIELab.	35
Figura 15. Spectraflash® SF450® da Datacolor International.	36
Figura 16. UPF das amostras de algodão e poliamida tingidas, funcionalizadas e não-funcionalizadas. Nota: 2000 é o limite de leitura do equipamento.	38
Figura 17. UPF das amostras de poliamida e algodão em cru, funcionalizadas e não-funcionalizadas	39
Figura 18. UPF da segunda estrutura das amostras de algodão funcionalizadas e não-funcionalizadas.	41
Figura 19. UPF da segunda estrutura das amostras de poliamida funcionalizadas e não-funcionalizadas.	41
Figura 20. Variação do UPF ao longo das lavagens das malhas de algodão.....	43

Figura 21. Variação do UPF em amostras de poliamida funcionalizadas.	43
Figura 22. Comparação da evolução do UPF ao longo dos ciclos de lavagem para as amostras de algodão no tom claro, com e sem agente funcional.	44
Figura 23. Representação gráfica do ΔE das amostras de malha de algodão e poliamida após funcionalização.	45
Figura 24. Representação gráfica do ΔE das amostras de algodão ao longo dos ciclos de lavagem.	45
Figura 25. Representação gráfica do ΔE das amostras de poliamida ao longo dos ciclos de lavagem.	45

Índice de Tabelas

Tabela 1. Exemplos de funcionalidades dos diferentes grupos. (Fonte: CITEVE)	6
Tabela 2. Problemas de saúde devido à exposição excessiva à radiação UV. (Fonte: Kim, 2015)	7
Tabela 3. Tipos de pele descritos segundo o seu fenótipo, sensibilidade à radiação ultravioleta e ao risco de desenvolver câncros de pele. (Fonte: Holick, 2014)	8
Tabela 4. Sistema de classificação do UPF segundo a norma AS/NSZ 4399:1996.....	11
Tabela 5. Propriedades dos absorvedores inorgânicos. (Fonte: Kim, 2015).....	13
Tabela 6. Corantes reativos utilizados nos tingimentos de malhas de algodão.....	24
Tabela 7. Produtos auxiliares de tingimento de malhas de algodão.	24
Tabela 8. Receituário de cores para as malhas de algodão.	24
Tabela 9. Condições operatórias do tingimento das malhas de algodão.....	25
Tabela 10. Produtos utilizados nos processos pós-tingimento das malhas de algodão.	25
Tabela 11. Condições operatórias das operações de pós-tingimento das malhas de algodão. .	26
Tabela 12. Corantes ácidos utilizados nos tingimentos das malhas de poliamida.....	27
Tabela 13. Produtos auxiliares do tingimento da poliamida.	27
Tabela 14. Receituário de cores para o tingimento das malhas de poliamida.....	27
Tabela 15. Condições operatórias do tingimento das malhas de poliamida.....	28
Tabela 16. Produtos e Condições operatórias utilizadas na fixação da poliamida.	28
Tabela 17. Principais propriedades dos absorvedores orgânicos em estudo.	29
Tabela 18. Receituário de aplicação dos absorvedores no processo de tingimento.	30
Tabela 19. Receituário de preparação dos banhos de acabamento com o Rayosan® C Paste. .	31
Tabela 20. Fornecedor e concentração do detergente de referência utilizado.	34
Tabela 21. Condições operatórias utilizadas nos ensaios de lavagem doméstica.	34
Tabela 22. Caracterização das estruturas das malhas em estudo.	37
Tabela 23. UPF das primeiras estruturas de malhas de PA/EA e CO em cru.	38
Tabela 24. UPF das segundas estruturas de malhas de CO e PA/EA em cru.	40
Tabela 25. Resultados detalhados da análise da proteção UV, nas 1 ^{as} estruturas têxteis das malhas de algodão.....	53
Tabela 26. Resultados detalhados da análise da proteção UV, nas 1 ^{as} estruturas têxteis das malhas de poliamida.	53
Tabela 27. Resultados detalhados da análise da proteção UV, nas 2 ^{as} estruturas têxteis das malhas de algodão.....	55
Tabela 28. Resultados detalhados da análise da proteção UV, nas 2 ^{as} estruturas têxteis das malhas de poliamida.	55

Notação e Glossário

A	Área	cm ²
a*	Eixo vermelho e verde	
b*	Eixo amarelo e azul	
c*	Raio	
E	Espessura	nm
E _g	Gap de Energia	eV
E _λ	Espectro Eritemal em função do comprimento de onda	
h*	Ângulo	
L*	Luminosidade	
M	Massa por unidade de área	g/m ²
m	Massa do Provete	g
n	Índice de refração	
rpm	Rotações por minuto	
SPF	Fator de Proteção Solar	
S _λ	Ação Espectral da Radiação em função do comprimento de onda	W m ⁻² nm ⁻¹
T	Temperatura	°C
t	Tempo	min
T _{UVA}	Transmitância na gama UVA	
T _{UVB}	Transmitância na gama UVB	
T _λ	Transmissão Espectral do Tecido em função do comprimento de onda	
UPF	Fator de Proteção Ultravioleta	
ΔE	Diferença de Cor	
λ	Comprimento de Onda	nm

Lista de Siglas

AATCC	<i>American Association of Textile Chemists and Colorists</i>
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AS/NSZ	Australiana e Neozelandesa
ATP	Associação Têxtil e Vestuário de Portugal
BS	<i>British Standards</i>
CBC	Carcinoma Basocelular
CDC	<i>Centers for Disease Control and Prevention</i>

CEC	Carcinoma de Células Escamosas
CIE	Comissão Internacional da Iluminação
CITEVE	Centro Tecnológico das Industria Têxtil e do Vestuário de Portugal
CO	Algodão
EA	Elastano
ECE	<i>European Colourfastness Establishment</i>
EN	Norma Europeia
ESIPT	<i>Excited State Intramolecular Proton Transfer</i>
IC	<i>Intersystem crossing</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
ITV	Indústria Têxtil e de Vestuário
MM	Melanoma Maligno
NP	Norma Portuguesa
OMS	Organização Mundial de Saúde
PA	Poliamida
S ₀	Estado Fundamental
S ₀ '	Estado Fundamental do tautómero ceto
S ₁	Primeiro Estado Excitado Singleto
S ₁ '	Primeiro Estado Excitado Singleto do tautómero ceto
SDC	<i>The Society of Dyers and Colourists</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A radiação solar é a responsável pela sustentação da vida na Terra. O espectro solar é dividido em três gamas de comprimentos de onda: infravermelho, luz visível e ultravioletas. Em relação aos últimos, atualmente, tem vindo a aumentar a divulgação das consequências que resultam do défice e do excesso à sua exposição. Uma exposição diminuta à radiação ultravioleta está intimamente relacionado com a deficiente síntese da vitamina D, responsável pela boa manutenção óssea, por exemplo. No caso da exposição excessiva, os danos causados são diversos, desde queimaduras solares, cataratas a cancro de pele.

Os casos de cancro de pele têm vindo a aumentar a um ritmo alarmante. Segundo a Organização Mundial de Saúde - OMS, estima-se que um em cada três diagnósticos de cancro corresponde a cancro de pele. O caso mais preocupante é o melanoma maligno que, apesar de raro com uma incidência de 5%, corresponde a 75% das mortes provocadas por cancro de pele. Em 2012 foram registados, mundialmente, 232 000 casos desta neoplasia e a perspetiva da CDC, para o ano de 2030 aponta para um incremento em 112 000 casos.

Face às evidências, é imperativa a prevenção e esta passa pela eficiente proteção à radiação ultravioleta. Uma forma de o fazer, preconizada pela OMS, é a utilização de peças de vestuário adequadas.

A capacidade que um substrato têxtil tem para contribuir para uma boa proteção à radiação ultravioleta depende da sua composição física e química. A obtenção de uma boa proteção deve ter em conta diversos fatores condicionantes do substrato têxtil, como é o caso da composição das fibras, a estrutura têxtil, a cor, a elasticidade, a humidade, o *design* da peça e o acabamento.

A proteção contra à radiação ultravioleta fornecida pelos têxteis é quantificada através do fator de proteção ultravioleta - UPF. Este traduz a razão entre o risco de um indivíduo desenvolver queimaduras solares - eritema solar, com a pele desprotegida e com a pele protegida pelo substrato têxtil em análise.

1.2 Apresentação da Empresa

O CITEVE é o Centro Tecnológico das Industrias Têxtil e do Vestuário de Portugal e tem como principal missão o apoio ao desenvolvimento das capacidades técnicas e tecnológicas das indústrias têxtil e do vestuário, através do fomento e da difusão da inovação, da promoção da melhoria da qualidade e do suporte instrumental à definição de políticas industriais para o sector. É uma entidade privada, de utilidade pública, sem fins lucrativos e

constitui-se atualmente como uma referência nacional e europeia para a promoção da Inovação e Desenvolvimento Tecnológico.

Neste âmbito, desenvolve a sua atividade em seis áreas principais: atividade laboratorial, consultoria e assistência técnica, vigilância e desenvolvimento tecnológico, valorização de recursos humanos e cooperação com a administração pública. Encontra-se reconhecido para a prestação de serviços em todas as áreas do Portugal 2020.

1.3 Contributos do Trabalho

O presente trabalho tem por objetivo estudar a influência de fatores condicionantes do substrato têxtil no fator de proteção contra a radiação ultravioleta: tipo de fibra, a cor do substrato têxtil e o acabamento. Para o efeito, são utilizadas dois tipos de malhas, um com composição 100% algodão, CO, e outro com composição de 90% poliamida, PA, e 10% elastano, EA, em que se pretende estudar a influência do tipo de fibra. É feito o estudo comparativo da proteção fornecida por duas estruturas têxteis distintas. As malhas, em ambas as composições e estruturas, são tingidas por esgotamento em três cores: um tom claro, um tom médio e um tom escuro, de forma a permitir o estudo da influência da cor. Por fim, é estudada a influência do acabamento dos substratos têxteis por aplicação de absorvedores ultravioletas de origem orgânica. São utilizados dois produtos de acesso comercial cujo uso é adequado para fibras celulósicas e de poliamida: *UV-SUN® CEL LIQ* da *Huntsman* e o *Rayosan® C Paste* da *Clariant*. A funcionalização dos substratos têxteis é feita em simultâneo com o processo de tingimento.

1.4 Organização da Tese

O presente documento está organizado em quatro capítulos distintos:

- Contextualização e Estado da arte: descrição do estado atual da arte no que diz respeito ao impacto das neoplasias da pele. É feita uma descrição do papel que os têxteis podem desempenhar na sua prevenção e seus fatores condicionantes.
- Materiais e Métodos: referência aos materiais, parâmetros processuais utilizados na preparação das amostras funcionalizadas e não-funcionalizadas, bem como a descrição dos métodos de avaliação da proteção e sua durabilidade.
- Apresentação e Discussão dos Resultados: apresentação e análise crítica dos resultados obtidos por aplicação das metodologias apresentadas no capítulo anterior. Pretendendo-se avaliar quais os fatores preponderantes para a proteção.

- Conclusões: reflexão e conclusão do trabalho, selecionando os fatores que promovem uma proteção mais eficiente.

2 Contexto e Estado da Arte

O processo produtivo têxtil é constituído por um fluxo de operações, variável em função do produto final e da tecnologia disponível mas que, em linhas gerais, se inicia na matéria-prima e finaliza na confeção do produto.

A matéria-prima do processo têxtil é denominada vulgarmente por fibra que, segundo o Regulamento nº1007/2011 do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, é definida como “um elemento caracterizado pela sua flexibilidade, finura e grande comprimento relativamente à dimensão transversal máxima, que o torna apto para aplicações têxteis”.

Partindo das fibras é possível obter um não-tecido ou um fio: o primeiro através da deposição aleatória de camadas de fibras, sendo o segundo através do processo de fiação.

A partir do fio, podem ser obtidas duas tipologias de estruturas têxteis: o tecido e a malha através de processos de tecelagem ou tricotagem, respetivamente.

Por fim, através da confeção é possível obter o produto final. A operação de ultimção, constituída pelo branqueamento, tingimento e acabamento pode ser efetuada em qualquer fase do fluxo produtivo, isto é, na fibra, no fio, na estrutura de tecido ou malha, ou na peça confeccionada.

2.1 Sector Têxtil - Desenvolvimento de Têxteis Funcionais

Segundo a ATP - Associação Têxtil e Vestuário de Portugal, a Indústria Têxtil e de Vestuário (ITV) foi, no ano de 2015, uma das mais importantes indústrias para a economia portuguesa, representando cerca de 10% do total das exportações e 8% do volume de negócios da Indústria Transformadora.

Em termos de produtos finais resultantes do processo têxtil destacam-se o vestuário, os têxteis lar e os têxteis técnicos e funcionais.

Os têxteis funcionais são definidos como “substratos que além das suas características estéticas e decorativas se caracterizam pelo seu desempenho funcional face aos vários estímulos externos que podem condicionar o seu ciclo de vida” (CITEVE, 2014). A necessidade do desenvolvimento deste tipo de têxteis surgiu devido a um aumento da procura de têxteis que se adequem cada vez mais e de forma mais eficiente às novas necessidades do consumidor do século XXI.

Atualmente existe a consciencialização de que os têxteis são uma segunda pele que pode ser o veículo de promoção de novas funcionalidades, que antes não eram associadas ao têxtil, desde os cosméticos até ao doseamento de fármacos. Com vista a facilitar a categorização da vasta panóplia de funcionalidades existentes, estas podem ser divididas em

três grandes grupos: Valorização Estética e Conforto, Saúde e Proteção, Fácil Cuidado (CITEVE, 2014). Na Tabela 1 são apresentados exemplos de funcionalidades associados a cada um dos grupos mencionados.

Tabela 1. Exemplos de funcionalidades dos diferentes grupos (Fonte: CITEVE).

Saúde e Proteção		Fácil Cuidado	Valorização Estética e Conforto
Antimicrobiano	Anti-stress	Manutenção e limpeza	Antiodor
Proteção UV	Isolamento sonoro	Alteração da hidrofiliidade	Hidratante
Anti-alérgico	Energético	Resistência e durabilidade	Policromático
Analgésico	Antifogo	Toque, aspeto, abrasão	Termocromático
Hidratante	Antiestático	Estabilidade dimensional	Aromas e Fragrâncias
Relaxante	Proteção à radiação eletromagnética	Materiais com memória de forma	Propriedades mecânicas
Antioxidante	Termoregulador		

2.2 Têxteis Funcionais com Proteção à Radiação Ultravioleta

O espectro da radiação solar é dividido em três partes de acordo com os seus comprimentos de onda. Radiações com comprimento de onda compreendido entre 190 e 400 nm designam-se por radiações ultravioleta (UV), entre os 380 e os 780 nm situa-se a luz visível e, por fim, a zona dos infravermelhos abrange comprimentos de onda situados entre 780 e 2500 nm (Kim, 2015). No âmbito deste trabalho serão abordados os têxteis funcionais com proteção à radiação ultravioleta.

2.2.1 Radiação UV

A radiação ultravioleta é subdividida em três gamas tendo em conta os efeitos biológicos que provoca: UVA entre 400 e 320 nm, UVB entre 320 e 290 nm e UVC entre 290 e 200 nm (Organização Mundial de Saúde, 2006).

Toda a radiação UVC e cerca de 90% da radiação UVB é absorvida pela camada de ozono. Como tal, apenas uma parte da radiação UVB e a radiação UVA atingem a superfície da Terra (Kim, 2015). No entanto, a quantidade de radiação ultravioleta que atinge a superfície terrestre não depende apenas do comprimento de onda da radiação, estando também dependente de fatores geográficos, como por exemplo a latitude e a altitude, da presença de nuvens, da reflexão na superfície e da poluição atmosférica (Greinert et al., 2015). Está documentado que, com o incremento de 300 metros em altitude, a probabilidade de sofrer queimaduras solares aumenta em 4% e que na presença de neve o risco de queimaduras solares acresce em 80% (Sánchez, 2006).

2.2.2 Efeitos da Radiação Ultravioleta no Ser Humano

No âmbito deste trabalho, funcionalização de têxteis para promoção da proteção ultravioleta no contexto da saúde e proteção, é importante analisar os efeitos desta gama do espectro solar no ser humano.

É de conhecimento geral que esta acarreta graves problemas à saúde pública, quer seja por excesso ou ausência de exposição à luz solar.

A radiação UV desempenha um importante papel na manutenção de um corpo saudável. Uma exposição regrada às radiações ultravioletas permite a correta síntese da vitamina D que, segundo a Associação Portuguesa de Dietistas, desempenha funções ao nível da imunidade, reprodução, secreção de insulina e diferenciação dos queratócitos, estando ainda envolvida no transporte ativo de fosfato no intestino e na homeostase do cálcio. Desta forma, a ausência de exposição solar irá comprometer a síntese desta vitamina, cujo défice está relacionado com vários problemas de saúde como é o caso da osteoporose, vários tipos de cancro como o colorectal e próstata, esclerose múltipla, doenças cardiovasculares e diabetes do tipo 1 (Jarosławski et al., 2014).






Por outro lado, no que concerne à exposição solar excessiva, a radiação UVA, por ter um comprimento de onda superior vai penetrar mais profundamente na pele do que a radiação UVB. Esta última será absorvida pelo ADN das células da pele causando danos diretos na cadeia de ADN, o que irá constituir um fator determinante para despoletar o desenvolvimento de doenças cancerígenas. Além destes problemas cancerígenos, estão ainda associadas à exposição excessiva de radiação ultravioleta afeções ao nível do sistema imunitário, ocular e cutâneo. Na Tabela 2 são apresentados alguns dos problemas de saúde mais comuns provocadas por este tipo de radiação (Kim, 2015).

Tabela 2. Problemas de saúde devido à exposição excessiva à radiação UV (Fonte: Kim, 2015).

Tipo de radiação	Consequências na saúde
UVA	Cataratas, Queimaduras solares - eritema solar, Danos indiretos no ADN, Supressão do sistema imunitário
UVB	Queimaduras cutâneas e oculares, Cancro de pele, Envelhecimento prematuro, Supressão do sistema imunitário
UVC	Queimaduras cutâneas e oculares

A pigmentação da pele influencia os efeitos provocados pelo excesso de exposição solar. Uma pele mais pigmentada promove uma importante fonte de proteção contra as radiações, isto é, cada tipo de pele tem um tempo intrínseco de proteção. A classificação mais utilizada para descrever a sensibilidade dos diversos tipos de pele aos raios ultravioleta é a escala de *Fitzpatrick*, definida pelo dermatologista de Harvard, Thomas B. Fitzpatrick, no ano de 1975 (Tabela 3).

Tabela 3. Tipos de pele descritos segundo o seu fenótipo, sensibilidade à radiação ultravioleta e ao risco de desenvolver cancro de pele (Fonte: Holick, 2014).

Tipo de pele	Fenótipo	Sensibilidade UV	Risco de Cancro da pele	Tempo de proteção intrínseco da pele
I 	Pele muito clara, cabelo claro ou ruivo, geralmente com sardas	A pele queima com muita facilidade e nunca ou muito raramente bronzeia	Muito elevado	5 - 10 minutos
II 	Pele e cabelo claros, olhos azuis ou castanhos. Alguns indivíduos apresentam cabelo escuro	A pele queima com facilidade e bronzeia lentamente	Elevado	10 - 20 minutos
III 	Pele morena clara com cabelo escuro e olhos castanhos ou verdes	A pele não queima com facilidade e bronzeia	Elevado	20 - 30 minutos
IV 	Pele morena, cabelo escuro e olhos castanhos. Pele mediterrânica	A pele dificilmente se queima e bronzeia com facilidade	Baixo	40 minutos
V 	Pele escura, cabelo escuro e olhos castanhos. Pele asiática	A pele nunca queima e é naturalmente bronzeada	Raramente desenvolvem cancros de pele, no entanto, quando acontecem são graves, devido à tardia deteção.	60 - 90 minutos
VI 	Pele escura altamente pigmentada ou negra, olhos castanhos escuros e cabelo escuro. Pele típica da raça negra.	A pele nunca queima e é naturalmente escura		n.d.

2.2.2.1 Cancro de Pele: Melanoma Maligno

Segundo a Organização Mundial de Saúde, um em cada três diagnósticos de cancro correspondem a cancros de pele. Dentro deste, existem essencialmente três tipos: carcinoma basocelular, CBC, carcinoma de células escamosas, CEC e o melanoma maligno, MM. O primeiro é o mais frequente, o que apresenta o menor índice de mortalidade e a probabilidade de desenvolver metástases é menor. O CEC é o segundo mais comum e corresponde a 450 mil diagnósticos por ano. Em último lugar, o melanoma maligno, é o tipo de cancro de pele mais raro, com uma incidência de aproximadamente 5% (Organização Mundial de Saúde, 2015; Skin Cancer Foundation, 2015a; Skin Cancer Foundation, 2015b).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde, no ano de 2012 registaram-se 232 000 casos de MM que, resultando na morte em 55 000 dos casos, corresponde a 75% das mortes provocadas por cancros da pele. Em Portugal estima-se que a incidência do melanoma seja 10 novos casos por 100 000 habitantes, o que significa cerca de 1000 novos casos anualmente (Liga Portuguesa Contra o Cancro, 2015).

Tendo em conta a baixa incidência desta neoplasia e a sua elevada mortalidade, o enfoque do tratamento situa-se na prevenção do cancro de pele, em especial o melanoma.

O melanoma é um tipo de cancro da pele provocado pela alteração das células responsáveis pela melanina, os melanócitos. A ocorrência de melanomas é 20 vezes superior

em caucasianos do que nos negros e a probabilidade de se desenvolver aumenta com a idade (Organização Mundial de Saúde, 2006).

O melanoma maligno, MM, inicia-se como uma mutação dos melanócitos presentes na epiderme com crescimento apenas radial, não existindo perigo de metastização. Na sua primeira fase de desenvolvimento é designado por melanoma *in situ*. A invasão da derme, devido ao crescimento vertical do MM, corresponde à evolução desta neoplasia. A partir desta fase da doença, a possibilidade do aparecimento de metástases agrava devido ao real peso que a malignidade desta neoplasia passa a tomar (Almeira, 2009).

O melanoma maligno é classicamente categorizado através de quatro tipos, sendo eles melanoma maligno de crescimento superficial, melanoma maligno sobre lentigo maligno, melanoma maligno nodular e melanoma maligno acrolentiginoso (Almeira, 2009).

Em primeiro lugar, o melanoma superficial, é o mais comum em pessoas caucasianas, localizando-se em áreas da pele expostas ao sol. Este tipo de neoplasia apresenta apenas crescimento radial (Almeira, 2009).

O MM sobre lentigo maligno, que representa aproximadamente 10% dos casos de melanoma, desenvolve-se por crescimento lento de áreas mais pigmentadas da pele, sendo estas áreas as mais atingidas pela luz solar. Por esta razão é muito comum em pessoas de idade e pessoas que passam muito tempo no exterior. Neste tipo de melanoma é frequente verificar-se crescimento vertical (Almeira, 2009).

O segundo tipo mais comum de melanomas em peles claras é o melanoma maligno nodular. Ocorre apenas na fase de crescimento vertical, apresentando-se tipicamente como um nódulo castanho-escuro, preto ou de cor, localizando-se habitualmente nos membros (Shenenberger, 2012; Cancer Research UK, n.d.; Almeira, 2009).

Por último, o melanoma maligno acrolentiginoso é o tipo de melanoma mais raro e tende a aparecer mais frequentemente em pessoas negras. Tende a ocorrer na palma das mãos e sola dos pés, sendo mais usual nos pés (Shenenberger, 2012; Cancer Research UK, n.d.; Almeira, 2009).

Atendendo ao alarmante aumento de casos de melanomas estima-se, segundo o Centro de Controlo e Prevenção de Doenças (CDC), que até ao ano de 2030 sejam diagnosticados 112 000 novos casos desta patologia. A prevenção é essencial começando por encontrar um balanço entre os benefícios e malefícios da exposição à radiação ultravioleta. Desta forma, é imperativo usar uma proteção eficiente contra a radiação ultravioleta no momento da exposição (Simon, 2015).

Neste âmbito, tem vindo a ser preconizado o uso dos têxteis com proteção contra a radiação ultravioleta. No ano de 2013, a Organização Mundial de Saúde aconselhou o uso de peças de vestuário soltas e compridas para atividades ao ar livre por forma a proteger a pele da radiação ultravioleta (Kim, 2015).

2.2.3 Proteção Ultravioleta Promovida pelos Têxteis

A avaliação da capacidade de proteção ultravioleta que um substrato têxtil é capaz de fornecer depende da quantidade de radiação transmitida, absorvida ou refletida. Quanto maior for a transmissão de radiação ultravioleta ou menor a absorção de radiação, menor será a proteção que o têxtil proporciona (Zimniewska e Batog, 2012). A transmissão da radiação pode ocorrer diretamente, através dos interstícios do substrato têxtil, ou de forma difusa de acordo com uma distribuição espectral dependente das propriedades do têxtil.

A quantificação da proteção proporcionada pelo substrato é feita por métodos laboratoriais *in vivo* ou por métodos instrumentais *in vitro*. Através dos primeiros é determinado o fator de proteção solar, SPF, enquanto que os segundos são usados para obter o fator de proteção ultravioleta, UPF, que é amplamente utilizado na indústria têxtil e que é determinado, por análise espectrofotométrica ou radiométrica, pela medição da transmissão da radiação ultravioleta - transmissão espectral do tecido (Sarkar, 2005).

O UPF indica o tempo que uma pessoa que usa vestuário com proteção UV pode estar exposta sem danos na pele. O UPF é comparável ao SPF, este último descreve a proteção dos cremes solares. Em ambos os casos o tempo de proteção intrínseco da pele é a base do cálculo.

O cálculo do UPF é determinado pela razão entre o risco da exposição da pele quando desprotegida e protegida pelo têxtil (Sarkar, 2005). O cálculo é feito através da expressão:

$$UPF = \frac{\sum E_{\lambda} S_{\lambda} \Delta\lambda}{\sum E_{\lambda} S_{\lambda} T_{\lambda} \Delta\lambda} \quad \text{Equação 1}$$

O fator E_{λ} representa o espectro eritemal fornecido pela CIE - Comissão Internacional da Iluminação, que descreve a capacidade de ação da radiação ultravioleta sobre a pele em função do comprimento de onda. Este fator tem em conta o espectro solar ao meio-dia de um dia de Verão para duas localizações, Albuquerque, Novo México e Melbourne, Austrália, tem ainda em conta o tipo de pele mais sensível. O espectro solar a considerar depende da norma que rege os ensaios laboratoriais.

A variável S_{λ} em $\text{W m}^{-2} \text{nm}^{-1}$, corresponde à ação espectral da radiação e é dada pela quantidade de energia solar que chega à superfície terrestre para cada comprimento de onda.

A transmissão espectral do tecido, T_{λ} , traduz a quantidade de energia que é transmitida através do tecido em toda a gama de comprimentos de onda na faixa dos ultravioletas.

Por fim, o termo $\Delta\lambda$ representa a banda de comprimentos de onda em estudo, entre os 290 nm e 400 nm.

(Carvalho, 2009; Zimniewska e Batog, 2012)

A determinação da proteção contra a radiação ultravioleta fornecida pelos têxteis foi pela primeira vez normalizada no ano de 1996 através de uma parceria entre a Austrália e a Nova Zelândia, AS/NSZ 4399:1996. Posteriormente, foram desenvolvidas normas semelhantes como é o caso da norma britânica BS 7914:1998, a norma americana AATCC 183-1998 e a norma europeia EN 13758-1:2001. Estas normas estipulam que o cálculo do UPF deve ser realizado para amostras secas e relaxadas. No entanto, como determinados têxteis são utilizados em condições de estiramento ou humidade, surgiu a necessidade de criar um referencial normativo que teste as amostras com base no pior cenário a que o artigo pode ser exposto. Assim, em parceria com a Alemanha, Suíça, Áustria, Turquia e China surgiu a norma UV Standard 801.

O normativo UV Standard 801 contempla a medição do fator de proteção dos têxteis em três situações distintas: original, tensionado, tensionado e húmido. Posteriormente, as amostras são sujeitas a ensaios de abrasão, lavagem doméstica e lavagem a seco.

A classificação do UPF para determinada peça de roupa é feita de acordo com o estipulado na norma AS/NSZ 4399:1996, apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Sistema de classificação do UPF segundo a norma AS/NSZ 4399:1996.

Variação do UPF	Categoria	%UV Transmitido	Classificação UPF
15-24	Bom	6,7 - 4,2	15, 20
25-29	Muito Bom	4,1 - 2,6	25, 30, 35
40-50, 50+	Excelente	Menor que 2,5	40, 45, 50, 50+

2.2.3.1 Fatores Condicionantes da Proteção UV do Substrato Têxtil

A proteção contra a radiação que um têxtil é capaz de fornecer depende da sua composição química e estrutura. Desta forma, para a obtenção de uma boa proteção UV é necessário considerar os seguintes fatores: composição das fibras, estrutura têxtil, cor, elasticidade, humidade, *design* da peça e acabamento.

No que respeita à composição das fibras, a qualidade das matérias-primas influencia a capacidade de absorção da radiação. A facilidade que um tecido ou malha tem de bloquear a radiação está intimamente relacionada com a estrutura química que compõe as fibras. Geralmente, segundo Rubeziene et al., 2012, fibras que apresentem ligações duplas, anéis aromáticos e grupos funcionais cetona ou aldeídos tendem a absorver maior quantidade de radiação UV e como tal a bloquear as ondas eletromagnéticas mais eficientemente.

Relativamente à estrutura têxtil, as principais características a analisar são a sua porosidade e a densidade. Quanto mais apertada for uma estrutura, isto é, quanto menor for a sua porosidade, maior será a proteção contra a radiação UV. Estruturas têxteis com uma porosidade inferior a 5% proporcionam uma proteção excelente, ou seja, superior a UPF 50.

No que diz respeito à cor do substrato têxtil, tendo em conta que os corantes são absorvedores seletivos da luz visível e na sua grande maioria absorvem na região visível (400 a 700 nm), os que irão conferir uma maior proteção serão os corantes que absorvem mais próximo da região do ultravioleta. Sendo assim, as cores mais claras permitem que a radiação penetre no têxtil enquanto que cores mais escuras absorvem-na mais eficientemente na região próxima dos UV, o que irá garantir um fator de proteção mais elevado.

Quanto à elasticidade, a máxima proteção de um têxtil é possível com a menor elasticidade. Isto acontece porque à medida que um têxtil é esticado a porosidade da estrutura aumenta, fazendo com que a capacidade de absorção de radiação diminua, o que por sua vez resulta numa diminuição do fator de proteção ultravioleta.

Relativamente à humidade, o seu incremento irá resultar na perda de capacidade de absorção da radiação por parte do têxtil. Esta diminuição do UPF resulta da dificuldade na dispersão da luz devido à presença de água nos fios e nos intervalos das fibras, levando a um aumento da transmissão da radiação.

O *design* da peça está associado à máxima cobertura que a peça deve ter para o fim a que é destinada, tirando desta forma o máximo partido da funcionalização para proteção dos indivíduos.

Por fim, o acabamento do têxtil pode aumentar a absorção de radiação ultravioleta, aumentando, conseqüentemente, o fator de proteção ultravioleta através da incorporação de substâncias ou aditivos específicos. Esta temática será aprofundada na secção seguinte. (Akgun, Becerir, e Alpay, 1996; Zimniewska e Batog, 2012; Sarkar, 2005; Carvalho, 2009).

2.2.4 Melhoramento do UPF: Absorvedores de Ultravioletas

Na categoria de absorvedores de radiação ultravioleta, são incluídos todos os compostos orgânicos ou inorgânicos capazes de absorver radiação com comprimentos de onda compreendidos na região do ultravioleta. Além de absorverem eficientemente a radiação ultravioleta, este tipo de compostos tem que apresentar uma elevada resistência à mesma e ao calor.

O mecanismo de proteção conferido por estes compostos passa por converter rapidamente a energia absorvida em energia térmica por forma a impedir a fotodegradabilidade do substrato e conseqüentes alterações estruturais e de cor. Tratando-se de um têxtil para aplicação ao vestuário ou têxteis-lar é imperativo que estas substâncias não sejam tóxicas ou irritantes para a pele.

2.2.4.1 Absorvedores Inorgânicos

Os compostos inorgânicos usados como absorvedores de radiação ultravioleta apresentam-se geralmente sob a forma de filme ou partículas de óxidos de metais semicondutores. Na indústria têxtil, é já frequente a utilização do dióxido de cério, CeO_2 , o óxido de zinco, ZnO ou o dióxido de titânio, TiO_2 . Nesta classe de bloqueadores da radiação ultravioleta, o mecanismo de absorção é baseado na absorção da radiação na *band gap* - gap de energia - e na dispersão da luz incidente (Kim, 2015).

Considerando a sua composição com metais semicondutores, estes compostos terão todos os seus eletrões na banda de valência quando à temperatura de zero graus absolutos, o que lhes confere propriedades isolantes. Com o aumento da temperatura esses eletrões absorvem energia passando para a faixa de condução, sendo que quanto maior for este aumento maior será o número de eletrões a efetuar a transição. Esta transição fará com que o metal passe a ter propriedades condutoras de energia e como tal passa a ter capacidade de absorver energia da radiação incidente. À quantidade de energia necessária, E_g para ocorrer essa transição dá-se o nome de *band gap* ou gap de energia (Kim, 2015).

Através da energia do gap de energia é possível estimar o comprimento de onda, λ , ao qual a energia incidente é absorvida, sendo a relação traduzida pela Equação 2 (Kim, 2015).

$$\lambda = \frac{1204}{E_g} \quad \text{Equação 2}$$

Na Tabela 5 são apresentados os valores do gap de energia e comprimento de onda para os absorvedores inorgânicos.

Tabela 5. Propriedades dos absorvedores inorgânicos. (Fonte: Kim, 2015)

Absorvedor	Gap de energia, E_g (eV)	Comprimento de onda, λ (nm)	Índice de refração, n
TiO_2 (anatase)	3,2	376	2,5
TiO_2 (rutilo)	3,02	398	2,5
ZnO	3,3 - 3,4	354 – 368	2
CeO_2	3,0 - 3,2	376 – 401	2,2

Para comprimentos de onda incidentes inferiores aos apresentados, a luz incidente tem energia suficiente para excitar os eletrões da camada de valência e deste modo ser absorvida pelos óxidos metálicos. No caso do comprimento de onda ser superior, a luz não será absorvida.

No que diz respeito à dispersão da luz incidente, esta é função do tamanho de partículas e do índice de refração, n , das partículas e do meio. Através do correto estudo do tamanho de partículas é possível obter a máxima dispersão para comprimentos de onda na gama do ultravioleta, minimizando a dispersão para comprimentos de onda da zona do visível,

garantindo assim que a cor observada não sofra alterações. A minimização da dispersão da zona visível é conseguida pela escolha de um absorvedor com índice de refração próximo do índice de refração da fibra ou matriz polimérica do substrato têxtil, tipicamente com o valor de 1,46 (Kim, 2015).

2.2.4.2 Absorvedores Orgânicos

A ação dos absorvedores ultravioleta baseia-se na transformação da radiação ultravioleta absorvida em energia térmica. Os compostos orgânicos possuem elevados coeficientes de absorção para comprimento de onda compreendidos entre os 290 e 400 nm e apresentam-se incolores ou praticamente incolores (Kim, 2015).

Atualmente, como absorvedores de ultravioleta, são utilizadas quatro classes de substâncias: 2-hidroxibenzofenonas, 2-hidroxifenilbenzotriazol, 2-hidroxifeniltriazinas e as oxanilidas (Brock, Groteklaes, e Mischke, 2000). Na Figura 1 são apresentadas as estruturas químicas dos compostos mencionados.

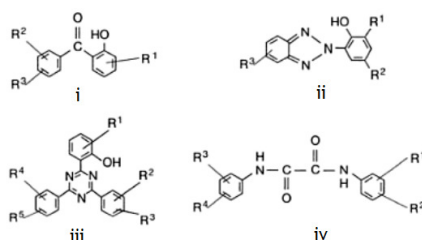


Figura 1. Classes de absorvedores ultravioletas: i) 2-hidroxibenzofenonas; ii) 2-hidroxifenilbenzotriazol; iii) 2-hidroxifeniltriazinas; iv) oxanilidas. (Fonte: Brock, Groteklaes e Mischke, 2000)

Os absorvedores ultravioletas de natureza orgânica subdividem-se em duas categorias: derivados fenólicos e não-fenólicos, isto é, possuem ou não um grupo hidroxilo (-OH) ligado a um anel aromático. As estruturas derivadas das benzofenonas, benzotriazol e triazinas são derivados fenólicos, ao passo que os derivados das oxanilidas são não-fenólicos (Pospíšil e Nespurek, 2000).

Analisando os compostos fenólicos derivados das benzofenonas, benzotriazol e triazinas, estes apresentam dois picos de absorção de raios ultravioleta. Um na região UVB acima dos 300 nm e o segundo acima dos 320 nm na gama dos UVA. Na região UVB os derivados das triazinas são os que apresentam maior absorção. Na região UVA para derivados do benzotriazol o máximo apresenta-se entre os 340 - 350 nm, para triazinas localiza-se em comprimento de onda no intervalo 335 e 340 nm e por fim, nas benzofenonas o máximo de absorção situa-se entre 320 e 330 nm. A localização exata dos picos de absorção depende dos grupos substituintes. Por outro lado, no caso dos derivados não-fenólicos - as oxanilidas, existe apenas um máximo de absorção acima dos 300 nm.

Nas substâncias fenólicas a capacidade de absorção de radiação UV sem danificar o substrato têxtil é atribuída à rápida reação de transferência de prótons a nível intermolecular. Este mecanismo é designado por ESIPT - *Excited State Intramolecular Proton Transfer*, que se traduz por reação de transferência intramolecular de prótons em estado excitado. Este mecanismo ocorre eficazmente em anéis planares com cinco a seis membros com uma ponte de hidrogénio entre o hidrogénio do grupo hidroxilo - grupo ácido, e um heteroátomo - grupo básico, podendo este ser o azoto - N - em derivados do benzotriazol ou triazinas, ou o oxigénio - O - em benzofenonas, no estado fundamental, S_0 , dos absorvedores fenólicos (Kim, 2015; Pospíšil e Nespurek, 2000).

O objetivo principal deste mecanismo é a transformação da radiação ultravioleta absorvida em energia térmica vibracional. Para auxiliar a compreensão deste mecanismo, na Figura 2 é apresentado o mecanismo de absorção de radiação UV de um derivado do benzotriazole, o 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol.

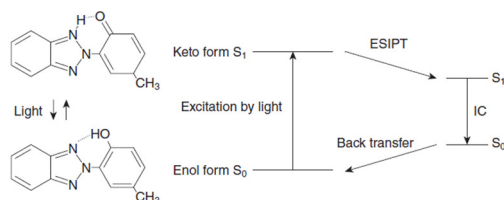


Figura 2. Absorção de radiação UV pelo mecanismo ESIPT. (Fonte: Kim, 2015)

A molécula de absorvedor ultravioleta na forma enol, no estado fundamental S_0 , absorve a luz incidente e forma-se o primeiro estado excitado singlete, S_1 . Nesta etapa há o incremento da acidez do grupo ácido promovendo a transferência protónica para o grupo básico, criando o tautómero ceto, no seu estado excitado S_1' , mesma estrutura química com menor reatividade. Esta estrutura perde a sua energia sob a forma de energia térmica, por meio um processo não degradativo sem emissão da radiação, *Intersystem crossing*, IC. Desta forma, o tautómero regressa ao seu estado fundamental S_0' . Nesta situação, a molécula no seu estado excitado perde a acidez, pelo que o grupo básico é ionizado, liberando o próton por forma a restabelecer a ponte de hidrogénio entre o átomo de azoto e hidrogénio. Desta forma, é regenerando o estado fundamental do tautómero enol, completando o processo de absorção de radiação UV (Pospíšil e Nespurek, 2000; Kim, 2015).

A fotoestabilidade destas moléculas é devida ao reduzido tempo que estas permanecem no estado excitado. O processo é cíclico e ocorre muito rapidamente, sendo que para moléculas com elevadas fotoestabilidade dura menos de 40 picosegundos (Pospíšil e Nespurek, 2000).

No caso dos derivados não-fenólicos a informação disponível para descrever o mecanismo de absorção da radiação UV é escassa. Análises espectroscópicas indicam a presença de pontes de hidrogénio intramolecular entre o grupo carbonilo e o grupo imina

sugerindo, experimentalmente, que o mecanismo envolvido seja o ESPIT, de acordo com a Figura 3 (Pospíšil e Nespurek, 2000).

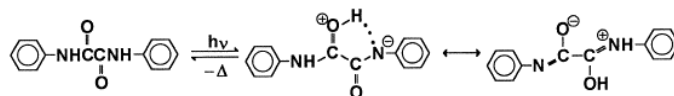


Figura 3. Mecanismo de absorção de radiação UV para derivados de oxanilidas (Fonte: Pospíšil e Nespurek, 2000)

No presente trabalho é feito o estudo da atuação deste tipo de compostos, utilizando para o efeito dois produtos de acesso comercial, adequados ao uso em fibras celulósicas e poliamidas: *UV-SUN® CEL LIQ* da *Huntsman* e o *Rayosan® C Paste* da *Clariant*.

2.2.4.2.1 *UV-SUN® CEL LIQ*

O *UV-SUN® CEL LIQ* é um produto com comportamento reativo e carácter aniônico, derivado das oxanilidas. Segundo a sua ficha técnica, apresenta fraca absorção nos maiores comprimentos de onda da região dos UVA, como é característico desta classe de absorvedores, provoca pouca alteração ou branqueamento das cores e revela boa duração após repetidas lavagens e exposição a radiação ultravioleta.

2.2.4.2.2 *Rayosan® C Paste*

Este produto é um composto heterocíclico, com máxima absorção na região dos UVB. O *Rayosan® C Paste* reage com os grupos hidroxilo nas fibras celulósicas e com o grupo amino livre em fibras de poliamida, do mesmo modo que os corantes reativos. Segundo a sua ficha técnica, apresenta elevada estabilidade após repetidas lavagens - 5 lavagens a 95 °C, após lavagem com cloro e após 200 horas de exposição a radiação ultravioleta e a solidez das cores à luz e à lavagem não é alterada pela sua aplicação.

2.3 Métodos de Incorporação em Substratos Têxteis

Em substratos têxteis, o processo de funcionalização pode ser feito em diferentes etapas do processo de produção, ou seja, pode ser feito na fibra, nos fios, na estrutura têxtil ou no produto final. Existem essencialmente, de acordo com CITEVE, três tipos diferentes de funcionalização:

- Modificação da matéria-prima: criação de novos tipos de fibras e aditivção da matéria-prima durante a operação de fabrico das fibras;
- Modificação superficial: modificação química ou física à superfície e deposição de camadas superficiais;

- Combinação inteligente de materiais.

No caso dos compostos absorvedores de radiação ultravioleta, esta é feita por funcionalização química.

2.3.1 Incorporação por Funcionalização Química

Os absorvedores de radiação ultravioleta podem ser incorporados através de métodos a húmido como é o caso do esgotamento, impregnação ou revestimento - *coating*. O método de aplicação a utilizar depende de dois fatores: do tipo de molécula que constitui o absorvedor e do tipo de fibras a trabalhar. A funcionalização pode ser feita em etapas distintas do processo, isto é, pode ser feito aquando do tingimento ou como acabamento posterior (Sarkar, 2005).

Relativamente aos compostos utilizados no presente trabalho, o *UV-SUN® CEL LIQ* pode ser aplicado recorrendo aos três métodos acima mencionados para a funcionalização de fibras de origem celulósica, ao passo que em fibras de poliamida a funcionalização pode ser feita apenas por esgotamento e revestimento. No primeiro tipo de fibras, o processo de esgotamento pode ser feito na estrutura têxtil em cru ou no processo de tingimento em conjunto com os corantes diretos ou reativos, enquanto que o processo de impregnação será em conjunto com corantes reativos, com fixação do agente funcionalizador à temperatura ambiente - *cold-pad batch*. No caso de fibras de poliamida, a aplicação pode ser feita no processo de tingimento por esgotamento com corantes ácidos. As condições operatórias a utilizar são as utilizadas em processos de tingimento tradicionais, estando a quantidade de produto a utilizar dependente do método escolhido.

Relativamente ao composto *Rayosan® C Paste*, este pode ser aplicado em conjunto com corantes diretos, reativos ou ácidos quer para fibras celulósicas ou fibras de poliamida. No entanto, é reportada a alteração do desempenho das fibras no processo de tingimento, especialmente em tons médios e escuros. Deste modo, é recomendada a sua aplicação como acabamento pós-tingimento. O seu uso em fibras celulósicas pode ser feito por esgotamento à temperatura de 40 °C ou por impregnação. A última metodologia pode ser efetuada recorrendo a três tipos de fixação: à temperatura ambiente - *cold-pad batch*, termofixado a 130 °C - *pad termofix*, ou recorrendo a vapor saturado com temperatura compreendida entre 100 e 102 °C - *pad steam*. Por fim, em fibras de poliamida a funcionalização pode ser feita por esgotamento ou impregnação com fixação através de vapor saturado.

No presente trabalho, a aplicação deste grupo de compostos é feita por esgotamento durante o processo de tingimento. No caso do *Rayosan® C Paste* a sua aplicação também é feita como acabamento após o tingimento por forma a verificar se existe influência na propriedade funcional para além da alteração da cor.

3 Materiais e Métodos

No presente capítulo são descritos todos os materiais e métodos utilizados para o estudo da promoção da proteção à radiação ultravioleta efetuada em estruturas do tipo malha com base em fibras de algodão e fibras de poliamida. A escolha deste tipo de fibras deveu-se à sua ampla utilização em vestuário de verão, o algodão em peças de vestuário e a poliamida em vestuário de praia e desportos aquáticos.

Para este estudo foram considerados os seguintes parâmetros dos substratos têxteis: estrutura, composição, cor e aplicação de absorvedores ultravioleta.

Os materiais foram sujeitos a tratamento prévio por forma a preparar as malhas em cru para os processos de tingimento e funcionalização química. No caso da malha de algodão esta foi sujeita ao processo de meia branqueação, acerto do pH e posterior eliminação do peróxido; a malha de fibra de poliamida foi submetida a lavagem e acerto do pH. As receitas referentes a estes processos encontram-se no Anexo I - Tratamentos Prévios.

3.1 Caracterização das Malhas

Na realização deste trabalho foram estudadas duas malhas com composições distintas. A primeira 100% algodão, CO, e a segunda 90% poliamida, PA, e 10% elastano, EA.

O estudo do fator de proteção à radiação ultravioleta foi realizado para duas estruturas têxteis diferentes para cada uma das composições de fibras selecionadas. A alteração da estrutura das malhas deveu-se aos resultados inconclusivos obtidos para as primeiras estruturas em estudo; assim, foi tomada a decisão de abordar o estudo com uma estrutura mais fina e menos densa por forma a conseguir avaliar os fatores que influenciam o UPF.

Quanto à caracterização de uma malha, as propriedades que podem ser estudadas são vastas. Para o enfoque deste trabalho, foram estudadas as seguintes características: a composição, a massa linear, a espessura e a sua densidade.

As técnicas de ensaio descritas abaixo recomendam o condicionamento das amostras segundo as condições da norma ISO 139:2005 temperatura de 20 ± 2 °C e humidade de $65 \pm 4\%$

3.1.1 Massa Linear

A gramagem da malha foi determinada de acordo com as indicações da norma NP EN 12127:1999. A norma descreve os métodos para determinação da massa por unidade de superfície em amostras de têxteis no estado condicionado ou secos em estufa. No presente trabalho, a determinação da gramagem foi feita com as amostras em estado condicionado

durante 24 horas num local plano e livres de tensões. Após o condicionamento foram cortados três provetes com uma área de 100 cm², seguindo a sua pesagem com aproximação a 1 mg. A massa por unidade de área, M , em gramas por metro quadrado é determinada usando a Equação 3.

$$M = \frac{m \times 10000}{A} \quad \text{Equação 3}$$

onde m denota a massa de um provete condicionado em grama, A é a área do referido provete em centímetros quadrados.

3.1.2 Espessura

A determinação da espessura, E , foi realizada segundo a norma EN ISO 5084:1999. Segundo a norma, a espessura é definida como a distância perpendicular entre duas placas de referência que exercem uma pressão de 1kPa ou menos sobre o têxtil.

A medição é feita recorrendo a um medidor de espessura com as características requeridas pela norma. O utilizado neste trabalho é o *Thickness Gauge Rainbow* da *Karl Schröder KG*, Figura 4.

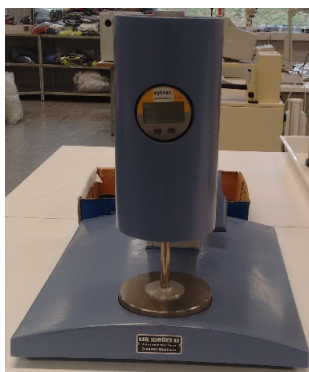


Figura 4. Medidor de espessura Karl Schröder KG.

O equipamento exerce pressão na amostra através de um calcador que aplica uma pressão de 1 kPa e cuja área é de 20 cm². Para a medição da espessura, as malhas devem ser condicionadas durante 16 horas nas mesmas condições de referência da norma ISO 139:2005.

Em termos de técnica de análise, a amostra deve ser colocada sobre a placa de referência, sem tensão ou distorção. Deve ser garantido que a área de medição a considerar dista de 150 mm das orelhas e está livre de vincos. Posto isto, baixa-se suavemente o calcador sobre a amostra e a leitura da medida é registada após 30 ± 5 segundos. A medição deve ser realizada em 5 áreas diferentes da amostra.

3.1.3 Densidade - Determinação do Número de Fios por Unidade de Comprimento

A determinação do número de fios por unidade de comprimento dá uma ideia da densidade da malha.

A norma que indica a metodologia para este tipo de ensaios é a ISO 7211/2-1984, referindo três técnicas diferentes para a obtenção da densidade. No presente trabalho a técnica adotada passou pela contagem do número de fileiras e colunas ao longo de 5 cm de comprimento e 5 cm de largura, respetivamente, nas malhas em cru sem qualquer tratamento prévio. A contagem do número de fileiras foi feita fio a fio em 3 amostras das malhas e o número de colunas foi contado recorrendo a um conta-fios em 5 zonas da malha.

Para efeitos de cálculo, foi considerado o número médio de fios e este foi dividido pelo comprimento e largura considerados para a contagem por forma a permitir ter o número de fios por unidade de comprimento. Por fim, a densidade da malha foi determinada por multiplicação do número de fios das fileiras pelo número de fios das colunas, obtendo-se assim a quantidade de malha por centímetro quadrado.

3.2 Preparação de Amostras

Realizadas as etapas de tratamento prévio foram cortadas amostras com dimensões aproximadas de 21 cm de largura e 29 cm de comprimento. As dimensões das amostras tiveram em consideração o tipo de equipamento e processos associados às etapas de tingimentos e funcionalização química, assim como os métodos quantitativos para determinação do fator de proteção do substrato têxtil.

O processo de tingimento de substratos têxteis pode ser feito por dois métodos: impregnação, também denominado por contínuo ou semi contínuo, ou por esgotamento, também denominado por descontínuo. No tingimento contínuo ou semi contínuo o banho de tingimento é aplicado por impregnação nos substratos têxteis, sendo os mesmos espremidos mecanicamente - foulardagem - de seguida. Posteriormente, o banho depositado no substrato têxtil, pode ser fixado por várias formas: por calor seco - *pad-dry* ou *pad-thermofix*, calor húmido - *pad-steam*, repouso a frio - *pad-batch*, repouso a quente - *pad-roll*, ou por *pad-jigger*, usualmente por aplicação de um novo banho alcalino. Este método de tingimento é frequentemente utilizado para tecidos e em artigos destinados a têxteis-lar.

Em processos de tingimento por esgotamento, o corante é adicionado ao banho ao qual são adicionados os produtos auxiliares e submetido aos parâmetros processuais ideais para promover a deslocação do corante para as fibras. Neste processo, o banho de tingimento é sempre várias vezes superior em relação ao peso do substrato, frequentemente designado por relação de banho. A obtenção de um tingimento uniforme por esta via é influenciada por

inúmeros fatores: contacto entre o substrato e o banho, velocidade de montagem (deslocação do corante do banho para as fibras), migração do corante (no interior das fibras), condições do processo - pH, velocidade de aquecimento, temperatura, tipologia e concentração de eletrólitos. No caso deste trabalho, as malhas foram tingidas por esgotamento em três tonalidades diferentes: clara, média e escura, cujos receituários de cores foram fornecidos pelo CITEVE. A relação de banho utilizada foi de 1:10.

Após os tingimentos e respetivas operações posteriores, usualmente denominadas de ensaboamento ou lavagens, as amostras, foram submetidas a secagem à temperatura de 100 °C durante 10 minutos no secador, Figura 5.



Figura 5. Secador: Roqtunnel T3080E.

Os processos de tingimento foram realizados recorrendo aos equipamentos de tingimento laboratorial: *Mathis* CH-8155 e *Mathis* CH-8156. O primeiro modelo tem capacidade para 12 copos de volume entre 100 e 400 mL ou para 8 copos de volume 1 L. No caso do segundo modelo a capacidade da máquina é de 24 copos com volumes compreendidos entre 100 e 400 mL ou 8 copos de 1 L. Na Figura 6 são apresentadas as imagens dos equipamentos de tingimento referidos anteriormente.

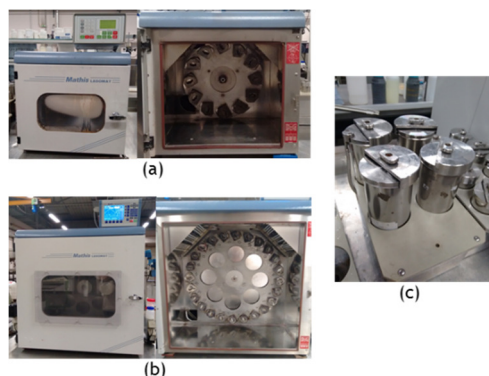


Figura 6. Máquinas de tingimento laboratorial: (a) *Mathis* CH-8155 exterior e interior, respetivamente, (b) *Mathis* CH-8156 exterior e interior, respetivamente, (c) Copos de tingimento *Mathis*.

3.2.1 Tingimento: Malhas de Algodão

As estruturas têxteis produzidas à base de fibras de origem celulósica podem ser tingidas com diferentes tipos de corantes, sendo os mais frequentes: corantes diretos, reativos, cuba e sulfurosos. Neste trabalho, e em cerca de 70% dos casos, são utilizados corantes reativos. Dentro desta classe existem corantes reativos que reagem a quente e a

frio. Os corantes reativos a frio apresentam uma maior reatividade e as suas temperaturas de tingimento por esgotamento variam entre 30 a 80 °C, enquanto que nos corantes reativos a quente a reatividade é menor e as temperaturas de tingimento por esgotamento são atingidas acima de 80 °C (Salem, 2010).

Estes corantes reativos reagem com os grupos hidroxilo da celulose do algodão estabelecendo ligações covalentes, como esquematizado no exemplo da Figura 7.

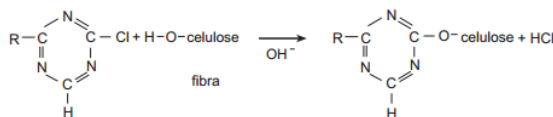


Figura 7. Representação esquemática da ligação covalente entre o corante com grupo funcional triazina e o grupo hidroxilo da fibra de algodão. (Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000)

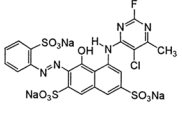
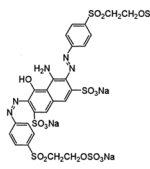
O tingimento com corantes reativos passa por duas etapas: adição do eletrólito - cloreto de sódio, NaCl, e adição do álcali - carbonato de sódio, Na₂CO₃.

A adição do eletrólito tem como finalidade permitir que o corante tenha uma maior afinidade com as fibras do que com a água. Nesta fase ocorrem dois fenômenos: adsorção e difusão do corante. Durante esta etapa, também denominada por montagem do corante à fibra, e ainda antes da adição do álcali, ocorrem fenômenos de migração derivados do aumento da temperatura. Esta migração depende essencialmente da temperatura de tingimento, sendo que temperaturas mais elevadas promovem uma maior migração e difusão, e da estrutura molecular do corante (Salem, 2010).

A adição do álcali permite dois novos fenômenos: esgotamento adicional do corante e sua fixação. O primeiro depende da estrutura molecular do corante; o segundo é a fase em que ocorre a reação entre o corante e fibra, representada na Figura 7. É importante referir que, os corantes reativos reagem com os grupos hidroxilo da celulose e para que esta reação ocorra é necessário a ionização das fibras do algodão. A ionização da celulose aumenta com a alcalinidade do banho; aumenta em 10 vezes para cada aumento unitário de pH entre 7 e 11. Além da ionização da celulose, a alcalinização do banho é importante para a neutralização do ácido formado durante a reação (Salem, 2010).

Neste trabalho, o tingimento das malhas de algodão foi feito recorrendo aos corantes reativos de origem comercial, *Levafix*® e *Remazol*® que estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Corantes reativos utilizados nos tingimentos de malhas de algodão.

Nome Comercial	Colour Index	Estrutura Molecular	Fornecedor
Levafix® Red CA	C.I. Reactive Red 201		DyStar®
Levafix® Blue CA	n.d.	n.d.	DyStar®
Levafix® Yellow CA	n.d.	n.d.	DyStar®
Levafix® Brilliant E-RN	n.d.	n.d.	DyStar®
Remazol® Black B	C.I. Reactive Black 5		DyStar®

Quanto aos produtos auxiliares usados nos tingimentos das malhas de algodão, encontram-se resumidos na Tabela 7.

Tabela 7. Produtos auxiliares de tingimento de malhas de algodão.

Nome Comercial	Fórmula Molecular	Função	Fornecedor
Sal	NaCl	Eletrólito	ESCO, European Salt Company
Soda Solvay® Light - Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	Álcali	Solvay Chemicals Internacional, SA.

Na Tabela 8 são apresentadas, para cada receituário de cor, as concentrações de corante, expressas em percentagem de corante por peso de substrato, e as concentrações de auxiliares de tingimentos expressas em peso de produto por volume de banho de tingimento.

Tabela 8. Receituário de cores para as malhas de algodão.

	Cor clara	Cor média	Cor escura
Levafix® Red CA (%)	0,014	—	—
Levafix® Blue CA (%)	0,009	0,16	—
Levafix® Yellow CA (%)	0,014	1,8	—
Levafix® Brilliant E-2RN (%)	—	3,8	1,2
Remazol® Black B (%)	—	—	5,6
Sal (g/L)	10	80	80
Carbonato de sódio (g/L)	5	10	10

Na Figura 8 é apresentado o ciclo de tingimento em termos de evolução da temperatura, T em graus Celsius, °C, em função do tempo, t , em minutos, min. O processo de tingimento das malhas, ponto 1 na Figura 8, iniciou-se à temperatura de 25 °C com a adição das amostras de substrato têxtil ao banho de tingimento, previamente preparado de acordo com o receituário acima apresentado, com exceção da adição do carbonato de sódio. De seguida, o banho é aquecido a um gradiente térmico de 1,5 °C/min até atingir a temperatura de 60 °C - temperatura de tingimento, onde permanece durante 60 minutos para garantir boa fixação. Passados 10 minutos de ter sido atingida a temperatura de tingimento, é

adicionado o carbonato de sódio. No entanto, esta adição é dividida em duas fases com um intervalo de 10 minutos entre elas de forma a evitar o aparecimento de zonas manchadas. Na primeira fase, ponto 2 na Figura 8, são adicionados dois terços da quantidade de carbonato de sódio, enquanto que na segunda fase, ponto 3 na Figura 8, será adicionado o restante um terço. Após a segunda fase da adição do carbonato de sódio o processo de tingimento prossegue por mais 40 minutos, arrefecendo depois até à temperatura ambiente a um gradiente de 1,5 °C/min. Na Tabela 9 são referidas as condições operatórias do equipamento de tingimento laboratorial *Mathis* CH-8155.

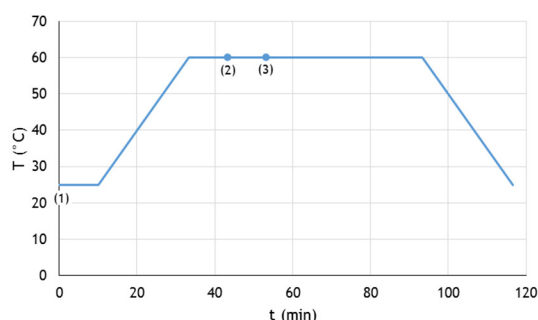


Figura 8. Evolução da temperatura do ciclo de tingimento do algodão em função do tempo.

Tabela 9. Condições operatórias do tingimento das malhas de algodão.

Gradiente de aquecimento/ arrefecimento (°C/min)	1,5
Temperatura (°C)	60
Tempo (min)	60
Rotações (rpm)	25

Terminado o tingimento, as amostras são submetidas a três etapas para garantir uma boa solidez dos corantes: acerto do *pH*, ensaboamento para remoção dos corantes reativos hidrolisados e fixação dos corantes na fibra. Os produtos utilizados nestas etapas, bem como fornecedores e concentrações utilizadas são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Produtos utilizados nos processos pós-tingimento das malhas de algodão.

Etapa / Produto		Fornecedor	Concentração
Acerto de pH	Ácido Acético, 99,8%	Fluka	1 mL/L
Ensaboamento	Tanaterge® PURA	Tanatex Chemicals	1 mL/L
Fixação	Tanafix® WRD	Tanatex Chemicals	3%

As condições operatórias introduzidas no equipamento *Mathis* CH-8155 para proceder às etapas de pós-tingimento estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11. Condições operatórias das operações de pós-tingimento das malhas de algodão.

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Gradiente de aquecimento/arrefecimento (°C/min)	Rotações (rpm)
Acerto de pH	50	10	2,5	25
Ensaboamento	90	20		
Fixação	40	20		

3.2.2 Tingimento: Malhas de Poliamida

No caso de estruturas têxteis compostas por fibras de poliamida o seu tingimento pode ser feito recorrendo a corantes ácidos, complexos metálicos, diretos, reativos ou dispersos. Os últimos três têm uma aplicabilidade limitada devido à baixa solidez ou afinidade que apresentam com este tipo de fibras. Pelo que, a grande generalidade dos casos recai no uso de corantes ácidos ou metálicos (Salem, 2010). No presente trabalho a escolha recaiu no uso de corantes ácidos. Os corantes ácidos apresentam carácter aniónico e são portadores de um a três grupos sulfónicos (Guaratini e Zanoni, 2000).

O mecanismo de tingimento deste tipo de fibras está condicionado por dois fatores fundamentais que influenciam a saturação das fibras: número de grupos amino das fibras e o número de grupos sulfónicos dos corantes (Salem, 2010).

Quando a reação ocorre em meio ácido com pH compreendido entre 4 e 6,5, as ligações que se estabelecem entre as fibras e os corantes são iónicas e a sua representação encontra-se na Figura 9.

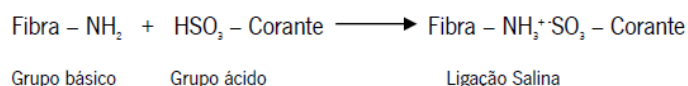


Figura 9. Representação das ligações estabelecidas entre as fibras de poliamida e os corantes ácidos. (Fonte: Oliveira, 2009)

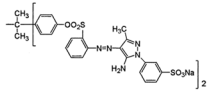
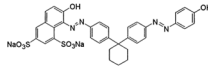
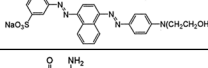
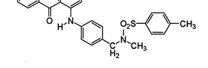
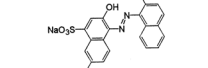
Relativamente à saturação das fibras, a poliamida possui no máximo dois grupos terminais amina por cadeia, o que implica a existência de poucos sítios para absorção do corante, traduzindo-se numa baixa saturação. Por esta razão, o tingimento de tons escuros pode ser dificultado devido ao pequeno número de sítios disponíveis (Oliveira, 2009).

No caso de ser utilizado um receituário com corantes mono e trissulfonados, os monossulfonados têm tendência a montar primeiro na fibra, ocupam os grupos amino e, assim, bloqueando a montagem dos corantes trissulfonados presentes no banho (Salem, 2010).

Ao nível do número de grupos sulfónicos do corante, quanto maior for, menor é a saturação da fibra: uma molécula de corante irá ocupar mais de um grupo amino. Além disso, quanto maior for o número de grupos sulfónicos maior é a tendência à solubilização, ou seja, maior a tendência do corante permanecer no banho de tingimento.

No presente trabalho, os corantes ácidos utilizados são de acesso comercial, *Telon*[®]. Na Tabela 12 são apresentados os corantes selecionados para reprodução de cores.

Tabela 12. Corantes ácidos utilizados nos tingimentos das malhas de poliamida.

Nome Comercial	Colour Index	Estrutura Molecular	Fornecedor
Telon [®] Yellow M-4GL	C.I. Acid Yellow 79		DyStar [®]
Telon [®] Orange M-GSN	C.I. Acid Orange 95		DyStar [®]
Telon [®] Red AFG	C.I. Acid Red 299		DyStar [®]
Telon [®] Blue AFN	C.I. Acid Blue 264		DyStar [®]
Telon [®] Black LDN	C.I. Acid Black 172		DyStar [®]

Relativamente aos auxiliares de tingimento foram utilizados o acetato de sódio e o *Levegal*[®] LPA 01. O primeiro tem por função tamponar a solução e o *Levegal*[®] LPA 01 é um igualizador, isto é, é um produto de carácter aniónico com afinidade às fibras de poliamida que inicialmente irá bloquear os grupos amino terminais e que, durante o tingimento e por influência do aumento da temperatura, é deslocado pelo corante (Salem, 2010). Na Tabela 13 são apresentados os fornecedores das duas substâncias atrás citadas.

Tabela 13. Produtos auxiliares do tingimento da poliamida.

Nome Comercial	Fórmula Molecular	Função	Fornecedor
Acetato de sódio trihidratado	CH ₃ COONA	Solução tampão	
Levegal [®] LPA 01		Igualizar	Tanatex Chemicals

Quanto aos receituários de cores, à semelhança das malhas de algodão, foram usados os fornecidos pelo CITEVE. A concentração de corante usada, expressa em percentagem de corante por peso em gramas de substrato, está indicada na Tabela 14.

Tabela 14. Receituário de cores para o tingimento das malhas de poliamida.

	Cor clara	Cor média	Cor escura
Telon [®] Yellow M-4GL (%)	0,02	—	0,43
Telon [®] Orange M-GSN (%)	0,04	0,28	—
Telon [®] Red AFG (%)	—	0,75	—
Telon [®] Blue AFN (%)	—	—	0,80
Telon [®] Black LDN (%)	—	—	1,20
Acetato de sódio (g/L)	1		
Levegal [®] LPA 01 (mL/L)	0,5		

A nível processual, o tingimento decorreu de acordo com a Figura 10 recorrendo à máquina de tingimento laboratorial *Mathis* CH-8156, cujas condições operatórias estão dispostas na Tabela 15. No início do processo o substrato é adicionado ao banho de tingimento, preparado com o receituário acima apresentado, a um pH entre 6 e 7. Devido ao pH da água utilizada nas instalações do CITEVE, não existe a necessidade de adicionar ácido acético para acerto do pH. O banho de tingimento é aquecido até à temperatura de 98 °C, a um gradiente de 1,5 °C/min, onde permanece durante 60 minutos. Finda esta etapa isotérmica, o banho é arrefecido até aos 25 °C a um gradiente térmico de 1,5 °C/min.

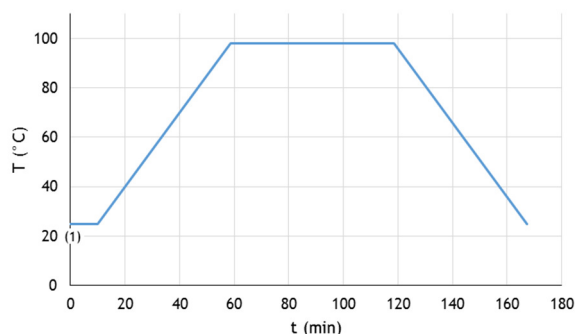


Figura 10. Evolução da temperatura do ciclo de tingimento da poliamida em função do tempo.

Tabela 15. Condições operatórias do tingimento das malhas de poliamida.

Gradiente de aquecimento/ arrefecimento (°C/min)	1,5
Temperatura (°C)	98
Tempo (min)	60
Rotações (rpm)	25

Após o processo de tingimento, é feita a fixação dos corantes para garantir boa solidez da cor. O receituário utilizado para esta etapa e respetivas condições operatórias estão presentes na Tabela 16. Produtos e condições operatórias utilizadas na fixação das malhas de poliamida.

Tabela 16. Produtos e Condições operatórias utilizadas na fixação da poliamida.

Produto	Concentração	Fornecedor
Mesitol® NBS Liquid 01 (Fixante)	3%	Tanatex Chemicals
Ácido acético	0,5 mL/L	Fluka
Condições Operatórias		
Temperatura (°C)		50
Tempo (min)		10
Gradiente de aquecimento/ arrefecimento (°C/min)		2,5
Rotações (rpm)		25

3.2.3 Funcionalização Química

Como mencionado anteriormente, no presente trabalho é feito o estudo dos principais fatores que promovem a proteção à radiação ultravioleta. Para tal, foram selecionados dois produtos de acesso comercial e natureza orgânica: *UV-SUN® CEL LIQ* da *Huntsman* e o *Rayosan® C Paste* da *Clariant*, estando na Tabela 17 apresentadas as principais características dos produtos.

Tabela 17. Principais propriedades dos absorvedores orgânicos em estudo.

	UV-SUN® CEL LIQ	Rayosan® C Paste
Carácter iónico	Aniónicos	
Comportamento	Reativo	
Aspetto físico	Emulsão bege	Líquido branco viscoso
pH	4 – 5, solução a 5%	6, não diluído
Massa específica	1,13	1,25
Estabilidade	Estável: soluções com água dura; eletrólitos nas concentrações habituais	Boa estabilidade com águas duras, sais e ácidos. Boa estabilidade com álcalis, porém, pode precipitar
Compatibilidade	Pode ser usado em conjunto com compostos aniônicos e não-iónicos	Boa compatibilidade com substâncias aniônicas e não-iónicas. Com substâncias catiónicas pode precipitar

A funcionalização destes compostos é feita por via química. A nível processual, a aplicação destes compostos é feita por esgotamento por indicação das fichas técnicas disponibilizadas pelas empresas e um estudo prévio realizados pelo CITEVE para otimização do processo de funcionalização (CITEVE, 2011).

A aplicação das substâncias mencionadas foi feita em simultâneo com o processo de tingimento. No caso do *Rayosan® C Paste* a sua incorporação nas malhas também foi feita como acabamento após o tingimento. Por recomendação dos fornecedores dos agentes bloqueadores usados, para aplicação por esgotamento o *UV-SUN® CEL LIQ* deve ser utilizado numa concentração entre 1 e 2%; no caso do *Rayosan® C Paste* é aconselhada uma concentração compreendida entre 1 e 4%. Ambos os produtos apresentam carácter reativo, como tal, reagem com os grupos hidroxilo das fibras de celulose e com os grupos amino das fibras de poliamida.

3.2.3.1 Funcionalização Química: Processo de Tingimento

Os banhos de tingimento foram preparados de acordo com as concentrações de corantes e auxiliares de tingimento mencionadas na Tabela 8, para as malhas de algodão e na Tabela 14, para malhas de poliamida. Em adição ao receituário previamente mencionado, a

inclusão dos bloqueadores ultravioletas é feita recorrendo ao receituário apresentado na Tabela 18.

Tabela 18. Receituário de aplicação dos absorvedores no processo de tingimento.

Aplicação UV-SUN® CEL LIQ			
Produto	Função	Tipo de fibras	
		100% CO	90% PA + 10% EA
UV-SUN® CEL LIQ (%)	Absorvedor UV	2	
Albaflow® UNI-01 (%)	Agente Penetrador	1	
Albatex® DBC (%)	Igualizador CO	1	—
Lyoprint® RG granulado (%)	Agente Antiredutor	3	—
Univadine® PA (%)	Igualizador PA	—	3
Aplicação Rayosan® C Paste			
Produto	Função	Tipo de fibras	
		100% CO	90% PA + 10% EA
Rayosan® C Paste (%)	Absorvedor UV	4	

Processualmente, os tingimentos decorrem do mesmo modo para os absorvedores ultravioleta, sendo que, para efeitos de explicação estes serão referidos como agentes UV.

A funcionalização dos substratos têxteis foi feita nos equipamentos *Mathis* CH-8155 e *Mathis* CH-8156 com condições operatórias iguais às mencionadas na Tabela 9 e Tabela 15.

A evolução da temperatura do ciclo de tingimento para as malhas de algodão e poliamida é apresentada na Figura 11.

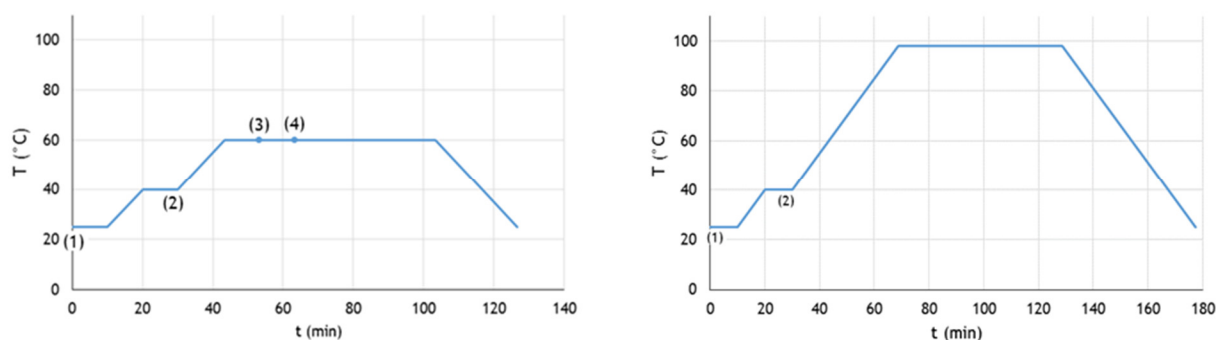


Figura 11. Evolução da temperatura em função do tempo no processo de funcionalização química durante o tingimento do algodão, à esquerda, e da poliamida, à direita.

Na funcionalização das malhas de algodão, Figura 11 à esquerda, o processo é iniciado no ponto 1 por adição do sal, do agente penetrador, do igualizador e do antiredutor ao substrato têxtil. O banho de tingimento é aquecido até 40 °C com um gradiente de 1,5 °C/min. Atingida a temperatura, o banho permanece 10 min, ao fim dos quais é adicionado ao banho os corantes e o agente UV (Ponto 2). O banho é então aquecido até 60 °C, temperatura de tingimento, com gradiente térmico igual ao referido anteriormente. À temperatura de 60 °C é adicionado o carbonato de sódio que, tal como referido anteriormente, é adicionado em duas partes para evitar zonas manchadas, sendo dois terços

da quantidade necessária adicionados ao fim de 10 minutos (Ponto 3) e o restante um terço passados 10 minutos (Ponto 4). O processo decorre por mais 40 minutos seguindo-se o arrefecimento até 25 °C à velocidade de 1,5 °C/min.

Na aplicação de agente UV em malhas de poliamida, Figura 11 à direita, o tingimento é iniciado com o substrato têxtil na presença do acetato de sódio, os igualizadores, o agente UV e o agente penetrador. O banho é então aquecido até 40 °C a um gradiente de 1,5 °C/min, onde é feita a adição dos corantes ácidos (Ponto 2). Terminada esta operação, o banho de tingimento é aquecido até à temperatura de tingimento - 98 °C, onde permanece durante 60 minutos. No final, a temperatura é gradualmente arrefecida até 25 °C.

3.2.3.2 Funcionalização Química: Processo no Pós - Tingimento

O absorvedor orgânico fornecido pela *Clariant*, pode ser aplicado como acabamento após as operações de tingimento das malhas. O banho de acabamento foi preparado de acordo com os receituários apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Receituário de preparação dos banhos de acabamento com o *Rayosan® C Paste*.

	Malhas de algodão	Malhas de poliamida
Rayosan® C Paste (%)	4	
Sal (g/L)	80	—
Carbonato de sódio (%)	6	—
Ácido acético (mL/L)	—	0,5

O acabamento das malhas com o *Rayosan® C Paste* foi feito utilizando os mesmos equipamentos de tingimentos laboratorial e suas condições operatórias utilizadas nas malhas de algodão e poliamida, Tabela 9 e Tabela 15, respetivamente.

Na aplicação em malhas de algodão são utilizados como auxiliares o sal e o carbonato de sódio. A razão para a sua aplicação deve-se ao facto do comportamento do produto ser reativo e como tal necessita do sal para permitir que o *Rayosan® C Paste* monte nas fibras de celulose do algodão e o carbonato de sódio irá permitir o esgotamento do absorvedor no banho e garantir a sua fixação nas fibras. Na Figura 12 à esquerda, está representada a evolução da temperatura em função do tempo do processo de acabamento com o *Rayosan® C Paste* em malhas de algodão. No Ponto 1, o substrato têxtil é colocado no copo de tingimento com o volume de banho necessário. É promovido o aquecimento até 40 °C, onde é adicionado o *Rayosan® C Paste* e o sal. Passados 10 minutos, Ponto 2, são adicionados dois terços da quantidade de carbonato de sódio necessário. No ponto 3, que dista 10 minutos do ponto 2, é acrescentado ao banho de acabamento a restante quantidade de carbonato de sódio. O processo decorre por mais 30 minutos, procedendo-se ao arrefecimento até 25 °C.

O *Rayosan® C Paste* quando aplicado em malhas de fibras de poliamida requer um pH de 4, que foi conseguido por adição de ácido acético. A adição do ácido é necessária para que o bloqueador ultravioleta se possa ligar aos grupos amino das fibras de poliamida.

No ponto 1 da Figura 12 à direita, o substrato têxtil é adicionado ao banho de acabamento contendo o *Rayosan® C Paste* e o ácido acético para permitir que o agente funcionalizador monte nas fibras de poliamida, sendo então aquecido até aos 98 °C, onde permanece durante 30 minutos.

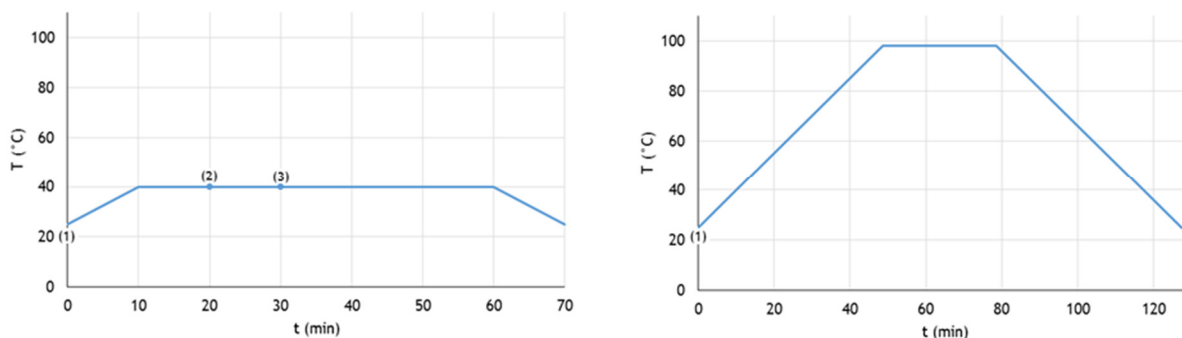


Figura 12. Evolução da temperatura em função do tempo nos processos de acabamento com o *Rayosan® C Paste* para malhas de algodão à esquerda e poliamida, à direita.

3.3 Validação de Resultados

A quantificação da proteção à radiação UV promovida pelos substratos têxteis é determinada por análise espectrofotométrica. A durabilidade da funcionalização é feita por execução de ensaios de lavagem. Por fim, tendo sido notada diferença de cor após funcionalização e no decorrer dos ciclos de lavagem, foi feita a sua medição.

3.3.1 Avaliação do Fator de Proteção à Radiação UV

O fator de proteção à radiação ultravioleta, UPF, é determinado recorrendo a um equipamento capaz de quantificar a quantidade de radiação ultravioleta que é transmitida através do substrato têxtil. No presente trabalho, o equipamento utilizado foi o UV-2000F *Ultraviolet Transmittance Analyzer* da *Labsphere*, Figura 13.



Figura 13. Medidor do fator de proteção de substratos têxteis: UV-2000F da Labsphere.

O referido equipamento opera medindo a transmitância difusa de substratos têxteis na região do ultravioleta - 250 a 450 nm. O UV-2000F satisfaz todos os requisitos das seguintes normas: AS/NZ 43399:1996, EN 13758-1:2001, AATCC TM 183-2000 e GB/T18830:2009 e a norma do *Japan Garment Association*.

Este aparelho é um espectrofotômetro com arranjo de díodo duplo com uma lâmpada-*flash* de xénon, para a emissão UV, e uma esfera integradora. A iluminação geométrica difusa da esfera mede a transmitância em toda a amostra é utilizada a energia total da lâmpada *flash* de xénon para um rendimento ótimo de sinal-ruído. Devido à configuração do equipamento é possível obter uma boa estabilidade em comprimento de onda e repetibilidade dos *flashes*.

A determinação do fator de proteção das malhas em estudo é feita com base na norma AS/NSZ 4399:1996 que tem em conta a irradiância espectral medida ao meio-dia do dia 17 de janeiro de 1990 em Melbourne, Austrália.

Segundo o predisposto na norma é aconselhado que a medição do UPF seja feita em condições de temperatura e humidade específicas, 20 ± 5 °C e $50 \pm 20\%$, respetivamente.

Em termos de procedimento, a medição do fator de proteção é feita segundo os seguintes passos:

1. Calibrar o espectrofotômetro de acordo com o recomendado pelo fabricante. Neste caso, a calibração é feita usando uma malha - padrão, cujo fator de proteção é conhecido. A malha usada tem uma classificação de 15;
2. Efetuar uma medição em branco, isto é sem amostra, para criar uma linha de base de medição;
3. Colocar a amostra a medir na abertura do suporte do equipamento e é feita a medição da radiação ultravioleta transmitida pelo provete para comprimentos de onda compreendidos entre 290 e 400 nm em intervalos de 5 nm. Para efeitos de medição devem ser excluídos os primeiros 5 cm da periferia da amostra.

4. A medição do UPF deve ser repetida mais três vezes. Devem ser efetuadas duas medições paralelamente ao equipamento e duas na perpendicular da direção do equipamento. Os locais de medição devem ser o mais espaçados possível por forma a garantir representatividade da amostra.

O fator de proteção à radiação UV das malhas em estudo foi avaliado, ao longo deste trabalho, em quatro momentos do processo: amostras em cru - após tratamentos prévios, amostras tingidas sem aplicação de agente funcional, amostras tingidas e funcionalizadas e por fim, amostras tingidas com agente funcional e após os ciclos de lavagem considerados.

3.3.2 Ensaios de Lavagem

Por forma a avaliar a solidez dos corantes e a durabilidade da funcionalização promovida pela aplicação do agente funcionalizador, foram realizados ensaios de lavagem doméstica de acordo com o predispósito na norma NP EN ISO 105-C06:2010. A referida norma descreve os métodos para a determinação da solidez dos corantes dos têxteis, aos procedimentos de lavagem doméstica e industrial utilizados para os artigos de uso doméstico habitual, usando um detergente de referência.

Para o efeito, é utilizado um detergente com fosfatos ECE - *European Colourfastness Establishment*, sem branqueadores óticos. A norma estabelece que deve ser preparado um volume mínimo de um litro de solução com 4 gramas de detergente. Na Tabela 20 é apresentada a concentração utilizada e fornecedor do detergente de referência à norma.

Tabela 20. Fornecedor e concentração do detergente de referência utilizado.

Produto	Concentração (g/L)	Fornecedor
ECE Phosphate Reference Detergent	4	SDC Enterprises Limited

Os ensaios de lavagem decorreram ao longo de 40 ciclos de lavagem, onde, cada ciclo foi realizado à temperatura de 40 °C com uma duração de 30 minutos, conforme descrito na norma NP EN ISO 105-C06. Estes decorreram no equipamento *Mathis* CH-8155 com o uso de 6 copos de tingimento. Cada copo continha apenas uma cor de uma malha com 6 amostras diferentes: 0 lavagens, 1 lavagem, 5 lavagens, 10 lavagens, 20 lavagens e 40 lavagens. A relação de banho utilizada foi sempre de 1:10.

As condições operatórias utilizadas no decorrer dos ensaios são as apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21. Condições operatórias utilizadas nos ensaios de lavagem doméstica.

Temperatura (°C)	40
Tempo (min)	30
Gradiente de aquecimento/ arrefecimento (°C/min)	3
Rotações (rpm)	25

Quando o número de lavagens pretendido foi atingido, as amostras foram secas recorrendo ao equipamento da Figura 5.

3.3.3 Colorimetria: Medição da Diferença de Cor

Visto a cor ser um dos fatores em análise no presente trabalho e esta sofrer alterações com a aplicação do agente funcionalizador e ao longo dos ensaios de lavagem, foi feita a medição da diferença de cor por forma a entrar em linha de conta na interpretação dos resultados obtidos na medição do UPF das malhas.

A colorimetria é a técnica de medição de cor que recorre a um espectrofotómetro sob fontes de luz normalizadas pela CIE. Os iluminantes mais utilizados são: D65, iluminante padrão para a luz do dia; A, iluminante que corresponde a lâmpadas de incandescência e TL84, iluminante que corresponde à luz fluorescente Philips TL84.

Como forma de uniformizar a perceção da cor surgiram os sistemas de cor que combinam três elementos: a fonte luminosa, o observador e o objeto. Um dos sistemas mais utilizados e o recomendado pelo CIE é o sistema CIELab.

Este sistema descreve as cores em coordenadas retangulares segundo: L^* , luminosidade, a^* , eixo vermelho e verde e b^* , eixo amarelo e azul, ou seja, estes dois últimos eixos são compostos por cores complementares. Quando é feita a descrição em coordenadas cilíndricas surge o ângulo h^* ou h° , que representa a tonalidade e o raio c^* que expõe a saturação da cor. A representação gráfica dos eixos segundo o sistema CIELab está apresentada na Figura 14.

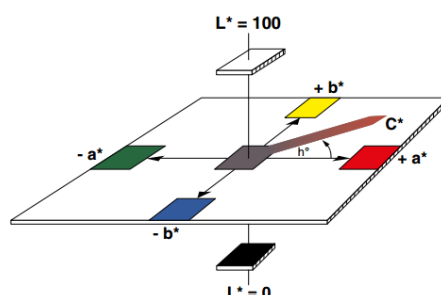


Figura 14. Sistema de cores CIELab.

Com o objetivo de uniformizar a comunicação sobre a cor, surgiu o conceito de diferença de cor, ΔE , dado pela Equação 4. Este valor é obtido pela avaliação de duas cores: um tingimento padrão e um tingimento ensaio.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Equação 4}$$

Na grande maioria dos cadernos de encargos, não são aceites diferenças de cor acima de 1. É ainda tido como regra empírica que diferenças de cor abaixo de 0,7 não são

perceptíveis ao olho humano, entre este valor e 1,5 apenas pessoas com aptidão à percepção de cor conseguem determinar as diferenças, enquanto que para valores acima de 1,5 as diferenças são observáveis por qualquer pessoa

No trabalho aqui descrito, a determinação da diferença de cor é efetuada com recurso a um espectrofotómetro, neste caso de modelo *Spectraflash® SF450®* da *Datacolor International*, Figura 15.



Figura 15. *Spectraflash® SF450®* da *Datacolor International*.

A medição da diferença de cor é feita recorrendo ao *software* do próprio equipamento. Após calibração do aparelho, de acordo com as instruções do fabricante, é seleccionada a opção “Instrumento média” para as leituras de cor do padrão e do ensaio.

Para cada amostra são feitas três medições para garantir uma maior representatividade e precisão dos resultados obtidos. Todas as amostras foram lidas do seu lado direito em três direções: verticalmente no sentido das colunas, perpendicularmente ao sentido das colunas e a aproximadamente 45°.

Em primeiro lugar é feita a leitura da amostra padrão, seguida da leitura das diferentes partidas das amostras de ensaio. Com base nas coordenadas de cor lidas pelo equipamento, a diferença de cor é determinada. No presente trabalho, foi feita a leitura do ΔE , para as amostras da segunda estrutura têxtil utilizada tendo como padrão duas amostras diferentes: amostras tingidas sem agente funcionalizador para determinar o ΔE das amostras com agente funcionalizador sem lavagens. Este último conjunto de amostras foi também usado como padrão para determinar a diferença de cor das amostras com lavagens.

4 Apresentação e Discussão de Resultados

Neste capítulo é feita uma descrição detalhada dos resultados obtidos bem como a sua discussão no decorrer do estudo da promoção da radiação ultravioleta proporcionada por um substrato têxtil. Em termos de resultados obtidos, a descrição começa com a caracterização das estruturas têxteis analisadas passando de seguida para a discussão da evolução do fator de proteção das duas estruturas têxteis considerando os fatores condicionantes em análise.

4.1 Caracterização das Malhas em Análise

Como referido no capítulo anterior, o estudo da promoção da proteção à radiação ultravioleta foi feito em duas estruturas têxteis distintas.

Após os ensaios de caracterização, os resultados obtidos para as propriedades estudadas são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Caracterização das estruturas das malhas em estudo.

	1 ^{as} Estruturas Têxteis		2 ^{as} Estruturas Têxteis	
Composição	100% CO	90% PA + 10% EA	100% CO	90% PA + 10% EA
Massa Linear (g/m ²)	216,7	236,3	122,3	179,0
Espessura (mm)	0,903	0,730	0,547	0,467
Densidade (malha/cm ²)	150,0	135,0	72,0	112,0

A análise da tabela anterior permite inferir que a proteção conferida pelo segundo conjunto de malhas será menor que a proporcionada pelas primeiras.

4.2 Evolução do UPF: 1^{as} Estruturas Têxteis

Este trabalho foi iniciado com um conjunto de estruturas têxteis cujas principais características foram apresentadas anteriormente na Tabela 22, sob a denominação “1^{as} Estruturas Têxteis”, pretendendo-se avaliar a influência das cores selecionadas e o desempenho dos dois agentes funcionalizadores em análise.

As amostras de malha de algodão e poliamida foram avaliadas segundo a norma AS/NSZ 4399:1996 em termos do seu fator de proteção UPF, sua classificação de proteção e percentagem de transmissão, T , da radiação na gama do UVA e UVB, estando os resultados apresentados no Anexo II.

4.2.1 Influência do Tipo de Fibra no UPF

Numa primeira abordagem, após tratamento prévio, as estruturas de malha em cru foram avaliadas seguindo o procedimento já descrito no capítulo anterior. Os resultados são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. UPF das primeiras estruturas de malhas de PA/EA e CO em cru.

	CO - Cru	PA/EA - Cru
UPF Médio	31	1319
Desvio-Padrão	2	17
Classificação	25	50+
T _{UVA} (%)	9,22	0,72
T _{UVB} (%)	2,24	0,05

Apesar de, como exposto na Tabela 22, a malha de algodão apresentar uma massa linear, espessura e densidade superiores às apresentadas pela malha de poliamida, esta última apresenta uma proteção muito superior à radiação ultravioleta. Esta diferença de UPF deve-se às características intrínsecas das fibras em causa, pois enquanto que as malhas de algodão são compostas por fibras naturais de base celulósica, a poliamida é uma fibra sintética que tem na sua composição ligações duplas que proporcionam uma maior capacidade para absorver radiação ultravioleta.

4.2.2 Influência da Cor no UPF

Após tingimento e funcionalização dos substratos têxteis com os dois absorvedores de radiação ultravioleta, foi feita a análise do UPF de ambas as malhas. Os resultados obtidos para o algodão e a poliamida são apresentados na Figura 16.

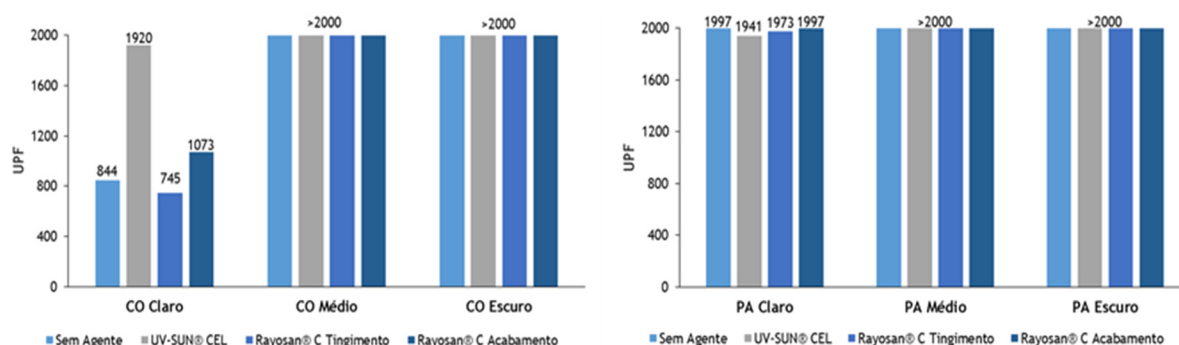


Figura 16. UPF das amostras de algodão e poliamida tingidas, funcionalizadas e não-funcionalizadas. Nota: 2000 é o limite de leitura do equipamento.

Ao analisar os resultados alcançados para a malha de algodão, verifica-se que a cor tem uma influência notória em termos de proteção contra a radiação ultravioleta, pois passa de um valor médio de 31 (ver Tabela 23) para um valor de 844 obtido na tonalidade mais clara. Para as restantes tonalidades, média e escura, o valor de UPF atinge valores iguais ou

superiores ao limite de leitura do equipamento, que é de 2000. Deste modo, não é possível concluir qual o tom que proporciona uma maior proteção.

Passando à análise do efeito do tingimento em malhas de fibras de poliamida a situação é análoga à passada com a malha de algodão: todas as cores revelam melhoria do UPF. No entanto, as leituras obtidas apresentam-se próximas ou além do limite de análise do equipamento. Deste modo, para as fibras de poliamida não é possível avaliar qual a cor com melhor desempenho.

Não sendo possível tirar conclusões face ao impacto da cor na proteção à radiação ultravioleta proporcionada pelo têxtil, foi tomada a decisão de proceder ao estudo deste fator num conjunto de estruturas têxteis com menor massa linear, menos espessas e densas, atrás denominadas “2^{as} Estruturas Têxteis”.

4.2.3 Influência da Aplicação de Absorvedores de Radiação Ultravioleta no UPF

Na análise do desempenho dos absorvedores de radiação ultravioleta em estudo, verifica-se que apenas é possível avaliar o efeito na malha de algodão tingida na tonalidade mais clara, pois em todas as outras referências o resultado ultrapassa o limite de leitura do equipamento (Figura 16). Assim, neste contexto verifica-se que analisados os resultados obtidos para as referências de algodão tratadas pelos 3 processos (*UV-SUN® CEL LIQ* aplicado em simultâneo com o tingimento, *Rayosan® C* aplicado em simultâneo com o tingimento e *Rayosan® C* aplicado no processo de acabamento) o maior nível de eficácia de proteção UV é obtido quando se aplica o *UV-SUN® CEL LIQ*.

Para avaliar a influência dos Absorvedores de Radiação Ultravioleta no UPF sem a condicionante da cor foram funcionalizadas as amostras de malha de algodão e de poliamida no seu estado “cru”, tendo sido obtidos os resultados apresentados na Figura 17.

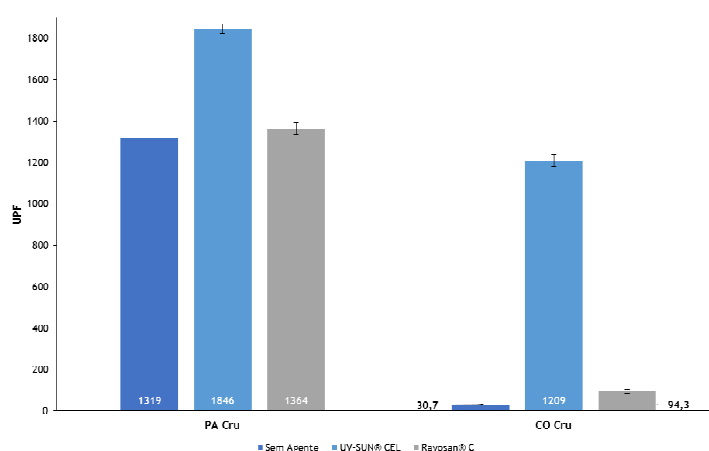


Figura 17. UPF das amostras de poliamida e algodão em cru, funcionalizadas e não-funcionalizadas

Os resultados obtidos permitem concluir que se verificam melhorias muito significativas quer na malha de algodão, quer na malha de poliamida após a funcionalização com *UV-SUN® CEL LIQ*. No caso do *Rayosan® C Paste*, os resultados não são tão promissores.

Face a estes resultados foi decidido continuar o estudo das restantes referências, atrás denominadas de “2^{as} Estruturas Têxteis”, apenas com a funcionalização via aplicação do absorvedor *UV-SUN® CEL LIQ* em simultâneo com o processo de tingimento.

4.3 Evolução do UPF: 2^{as} Estruturas Têxteis

O segundo conjunto de estruturas têxteis, aqui denominadas de 2^{as} Estruturas Têxteis, cujas características são apresentadas na Tabela 22, possui em ambas as composições uma espessura, densidade e massa linear inferiores o que permite inferir que o fator de proteção das malhas em cru será menor que o verificado para as estruturas anteriores (1^{as} Estruturas Têxteis).

A avaliação destas referências foi efetuada segundo o procedimento atrás referido, em termos do seu fator de proteção UPF, classificação segundo a norma AS/NSZ 4399:1996, quantificação da percentagem de transmissão, T , da radiação na gama do UVA e UVB, sendo os resultados apresentados no Anexo III.

4.3.1 Influência do Tipo de Fibra e Estrutura no UPF

Em termos do fator de proteção promovido pelas malhas de algodão e poliamida em cru o seu valor é apresentado na Tabela 24.

Tabela 24. UPF das segundas estruturas de malhas de CO e PA/EA em cru.

	CO - Cru	PA/EA - Cru
UPF Médio	7	332
Desvio-Padrão	0,25	41
Classificação	5	50+
T_{UVA} (%)	20,8	2,0
T_{UVB} (%)	12,8	0,2

É verificada a mesma tendência das estruturas anteriores, isto é, a malha de poliamida apresenta um UPF mais elevado que a do algodão. Na poliamida, o UPF está na categoria de excelente, ao passo que a malha de algodão apresenta um UPF muito baixo, o que segundo os critérios da norma AS/NZS 4399:1996 representa uma falta de eficácia na proteção à radiação ultravioleta.

Ao nível da influência da estrutura têxtil, é possível concluir que estruturas com menor espessura, massa linear e densidade mais baixas apresentam um fator de proteção menor. Esta análise é importante pois os têxteis tipicamente utilizados no Verão, onde há uma maior

exposição à radiação solar, apresentam características semelhantes às amostras de malha em estudo, 2^{as} Estruturas Têxteis.

4.3.2 Influência da Cor no UPF

O processo de funcionalização química utilizado para as amostras “2^{as} Estruturas Têxteis” foi efetuado da mesma forma que nas amostras anteriores, através da aplicação do absorvedor *UV-SUN® CEL LIQ* em simultâneo com o tingimento.

Após análise do UPF, os resultados obtidos para as malhas de algodão e poliamida encontram-se na Figura 18 e Figura 19.

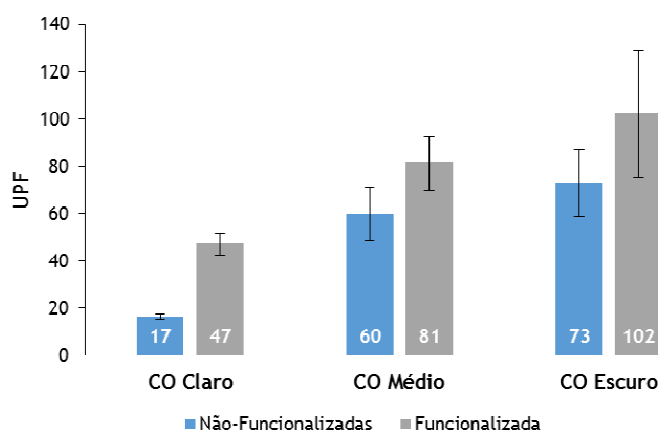


Figura 18. UPF da segunda estrutura das amostras de algodão funcionalizadas e não-funcionalizadas.

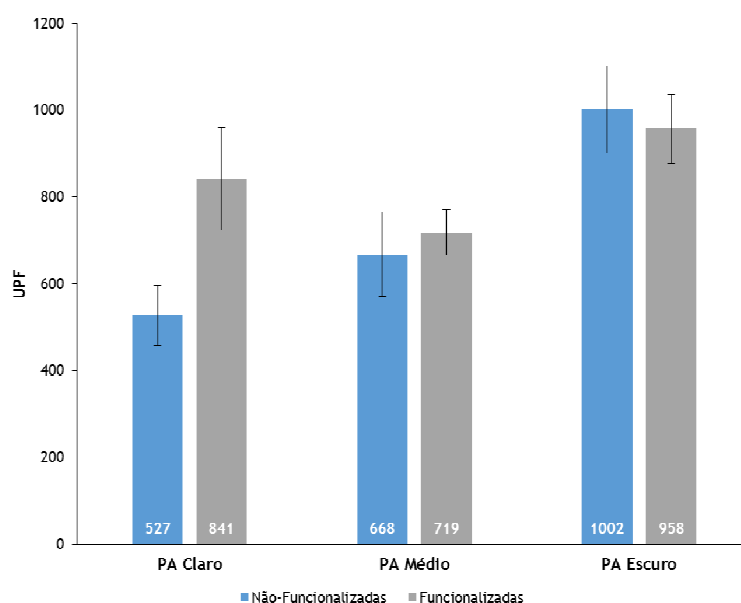


Figura 19. UPF da segunda estrutura das amostras de poliamida funcionalizadas e não-funcionalizadas.

Analisando em primeiro lugar os resultados referentes ao algodão, Figura 18, é possível concluir que a cor das malhas tem impacto positivo no fator de proteção conferido

pela malha. No caso da tonalidade mais clara verifica-se que, quando comparado com a amostra em cru, existe um incremento do fator de proteção de 7 (ver Tabela 24) para 17. Nas cores média e escura, o fator de proteção sofre um aumento ainda mais significativo passando as mesmas a classificarem-se na categoria de excelente. No caso da tonalidade mais escura, e como era esperado para cores cuja absorção é feita mais próxima da gama do UV, esta apresenta um UPF superior às restantes.

No que concerne à análise para as malhas de poliamida, Figura 19, verifica-se que a evolução do fator de proteção apresenta a mesma tendência que as malhas de algodão, isto é, o tom claro, médio e escuro oferecem melhorias progressivas da proteção à radiação ultravioleta.

4.3.3 Influência da Aplicação de Absorvedores Ultravioleta no UPF

Quanto à aplicação de absorvedores ultravioleta, avaliando a variação do fator de proteção das malhas de algodão, Figura 18, verifica-se que existe um aumento significativo da proteção em todas as cores. As três tonalidades após processo de funcionalização apresentam classificação de excelentes segundo a norma AS/NSZ 4399:1996.

Abordando o desempenho das malhas de poliamida, Figura 19, a evolução do UPF não apresenta um padrão uniforme como o verificado no algodão. Existe um aumento no fator de proteção nos tons claro e médio, sendo que o tom claro exhibe um incremento mais acentuado que o tom médio. No tom escuro a variação do UPF não é significativa.

Neste contexto, e utilizando também os resultados obtidos para as “1^{as} Estruturas Têxteis”, pode concluir-se que nas estruturas têxteis do tipo malha que apresentam fatores de proteção baixos, o UPF melhora com a aplicação de produtos com capacidade de absorver a radiação ultravioleta; quando as malhas que, pela sua composição, estrutura e cor já apresentam uma proteção muito elevada, a aplicação de absorvedores UV não irá beneficiar de forma determinante o UPF.

4.3.4 Influência das Lavagens Domésticas no UPF

Os ensaios de lavagem doméstica têm por objetivo avaliar o modo como o fator de proteção das amostras funcionalizadas varia ao longo dos ciclos de lavagem. Os resultados obtidos para as malhas de algodão e poliamida estão representados na Figura 20 e Figura 21.

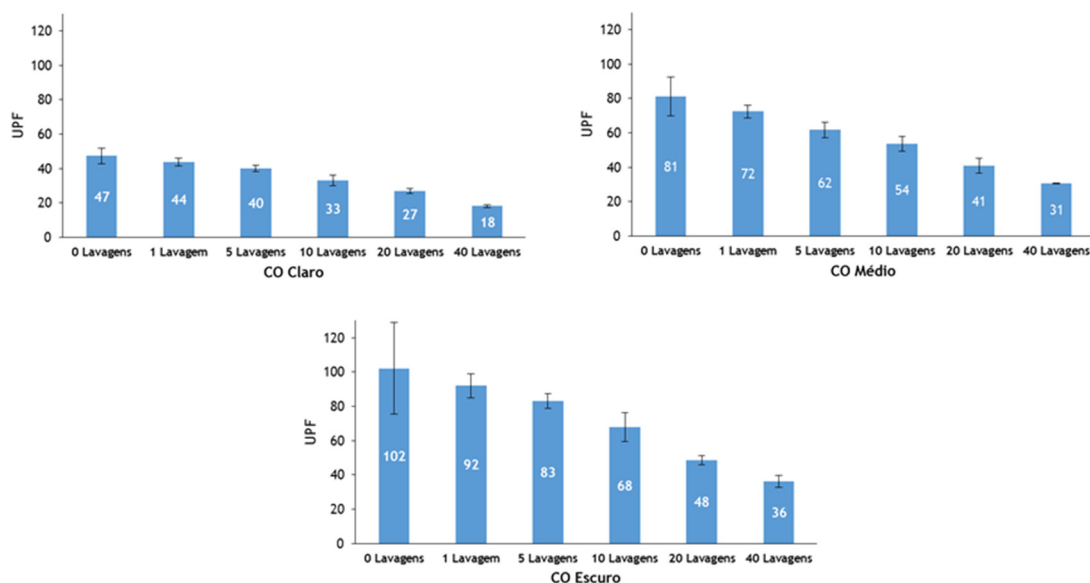


Figura 20. Variação do UPF ao longo das lavagens das malhas de algodão.

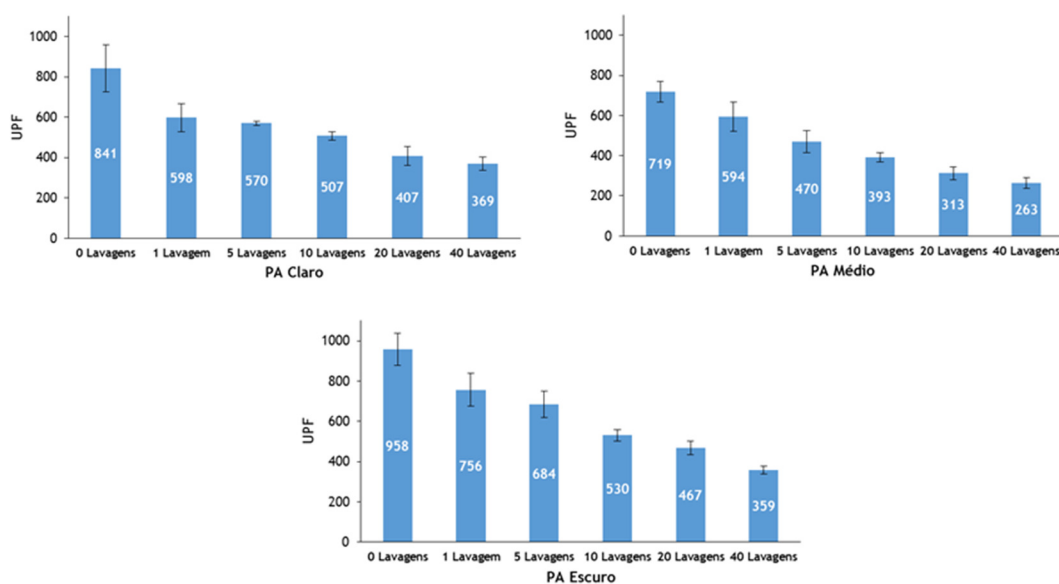


Figura 21. Variação do UPF em amostras de poliamida funcionalizadas.

Por análise das figuras anteriores, é possível concluir que o UPF diminui gradualmente com as lavagens. Nos dois tipos de malhas a variação do fator de proteção, entre a amostra com 40 lavagens e a amostra zero lavagens, ronda os 60%. No caso da poliamida o principal decréscimo verifica-se logo após a 1ª lavagem (mais de 20%), ao passo que no caso do algodão o decréscimo do UPF é menos notório.

Este resultado parece indiciar que o número sucessivo de lavagens provoca a “libertação” do absorvedor de radiação ultravioleta, no entanto se analisarmos a variação do UPF ao longo das lavagens em amostras não funcionalizadas, Figura 22, concluímos que as mesmas sofrem um decréscimo semelhante. Este facto pode ser justificado pela alteração da

cor e pela degradação das propriedades físicas das malhas que usualmente resultam das lavagens.

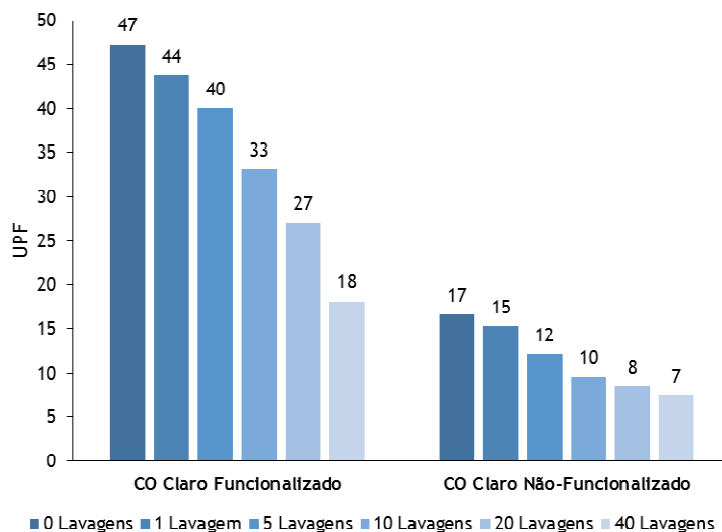


Figura 22. Comparação da evolução do UPF ao longo dos ciclos de lavagem para as amostras de algodão no tom claro, com e sem agente funcional.

A análise do gráfico anterior permite ainda concluir que mesmo após 40 ciclos de lavagem, a malha de algodão funcionalizada apresenta um valor de UPF considerado eficaz perante os critérios da norma aplicada (UPF 15).

4.4 Medição da Diferença de Cor

Após funcionalização das estruturas têxteis e durante a execução dos ensaios de lavagem foram detetadas alterações na cor dos substratos. Como referido no capítulo anterior, a alteração de cor foi quantificada recorrendo ao parâmetro ΔE .

Ao analisarmos a diferença de cor obtida entre as amostras tingidas e não funcionalizadas e as amostras funcionalizadas em simultâneo com o processo de tingimento obtemos o gráfico da Figura 23.

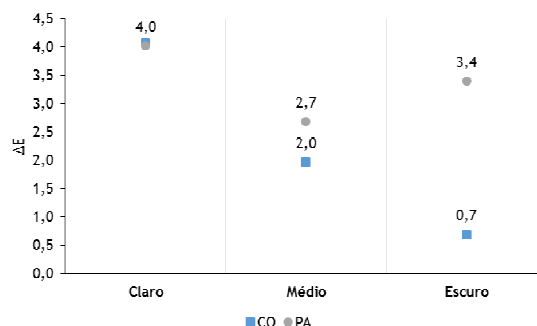


Figura 23. Representação gráfica do ΔE das amostras de malha de algodão e poliamida após funcionalização.

Por análise da Figura 23 conclui-se que a diferença de cor resultante do processo de funcionalização é significativa em todas as tonalidades das malhas estudadas, exceto na tonalidade escura da malha de algodão, pois apresenta um valor de ΔE inferior a 1. Este facto reveste-se de extrema importância uma vez que, sendo a cor um parâmetro de venda inultrapassável, a funcionalização química obriga a ajustes do receituário de tingimento de forma a obter a cor pretendida.

No que diz respeito à diferença de cor notada ao longo dos ciclos de lavagem, a sua evolução está representada na Figura 24 e Figura 25.

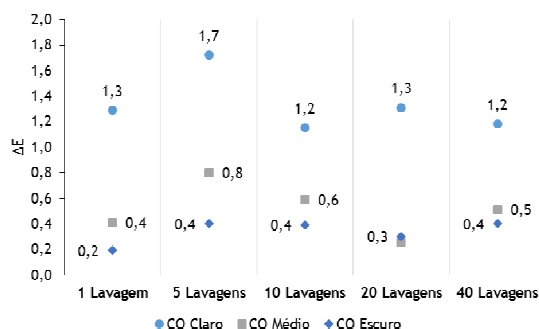


Figura 24. Representação gráfica do ΔE das amostras de algodão ao longo dos ciclos de lavagem.

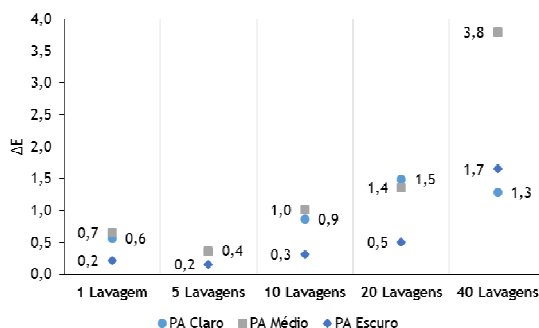


Figura 25. Representação gráfica do ΔE das amostras de poliamida ao longo dos ciclos de lavagem.

Em termos da alteração de cor durante os ciclos de lavagem, nas malhas de algodão - Figura 24, apenas a tonalidade clara apresenta ligeira alteração de cor ao longo das lavagens. No caso das malhas de poliamida, Figura 25, verifica-se que apenas após a vigésima lavagem

se identificam alterações significativas, sendo este facto mais realçado no caso da tonalidade média.

No Anexo IV é apresentada a análise comparativa das amostras de algodão e poliamida/ elastano em cru e tingidas: sem agente funcional e com agente funcional ao longo dos ciclos de lavagem.

5 Conclusões

5.1 Objetivos Realizados

Com a realização deste trabalho foi estudada a influência dos principais fatores na proteção à radiação ultravioleta associados ao substrato têxtil: tipo de fibra, estrutura do substrato têxtil, cor e a aplicação de absorvedores ultravioleta. A proteção à radiação UV conferida por um têxtil foi quantificada através do fator de proteção à radiação ultravioleta, UPF, segundo os critérios dispostos na norma AS/NSZ 4399:1996.

O estudo foi realizado em estruturas têxteis do tipo malha com composição de 100% CO e 90% PA/ 10% EA. A avaliação do UPF foi executada em duas estruturas têxteis com características distintas em termos de massa linear, espessura e densidade. A influência da cor foi estudada em três tonalidades: clara, média e escura, obtidas através de tingimento pelo processo de esgotamento. Por fim, a aplicação de absorvedores ultravioleta para estudo do seu desempenho foi feita recorrendo a dois produtos de acesso comercial, *UV-SUN® CEL LIQ* da *Huntsman* e o *Rayosan® C Paste* da *Clariant*, cujas aplicações foram feitas por funcionalização química em simultâneo com o processo de tingimento. A durabilidade da funcionalização foi analisada pela simulação do ciclo de vida do produto através da execução de ciclos de lavagens domésticas.

Os melhores resultados, avaliados pelo fator de proteção UV proporcionado, foram verificados nas tonalidades mais escuras para as estruturas com menor massa linear, espessura e densidade, com composição à base de poliamida e elastano. A funcionalização química que mostrou resultados mais satisfatórios foi a aplicação do *UV-SUN® CEL LIQ* que se mostrou eficaz e durável, isto é, UPF igual ou superior a 15 mesmo após 40 ciclos de lavagem.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

Os parâmetros associados aos substratos têxteis que influenciam a sua proteção UV são diversos e de estudo demorado. Neste trabalho estudaram-se duas tipologias de fibras e para cada composição duas referências, três tonalidades e dois aditivos de acabamento absorvedores da radiação UV, mas o universo dos substratos têxteis é bastante mais extenso e exige mais estudos.

Como trabalho futuro projeta-se o estudo da proteção à radiação UV noutras estruturas têxteis com composições diferentes, por forma a abranger um maior número de substratos têxteis.

É necessário ainda estudar os ajustes necessários aos receituários de cor para colmatar as diferenças de cor registadas após processo de funcionalização.

5.3 Apreciação final

A realização do presente trabalho no CITEVE permitiu o primeiro contato com o mundo empresarial num ramo de aplicação da engenharia química, a indústria têxtil. De realçar a proximidade entre colegas que permitiu trocas de ideias e uma aquisição de conhecimento muito vasta.

É importante destacar o contato próximo com todas as técnicas realizadas, desde a preparação de amostras à análise do fator de proteção.

Tive a excelente oportunidade de realizar a formação “Têxtil de A a Z”, que me permitiu adquirir conhecimentos sobre a industrial têxtil.

Esta experiência contribui para o meu crescimento pessoal e profissional e é inegável o impacto no espírito crítico, autonomia e postura na carreira profissional que se avizinha.

6 Referências

- Akgun, Mine, Behcet Becerir, and Hallil Rifat Alpay. 1996. "Ultraviolet Protection of Textiles: A Review." *International Scientific Conference*, 301-311.
- Almeira, Luís Miguel. 2009. "Tese de Doutoramento: Melanoma Maligno - Variedade Desmoplásica." Universidade de Lisboa.
- Brock, Thomas, Michael Groteklaes, and Peter Mischke. 2000. "Light Stabilizers." In *European Coatings Handbook*, 173-75. Hannover: C. R. Vincentz Verlag.
- Cancer Research UK. 2015. "Types of Melanoma." <http://www.cancerresearchuk.org/about-cancer/type/melanoma/about/types-of-melanoma>.
- Carvalho, Marta. 2009. "Tese de Mestrado: Tecidos Com Fator de Proteção Ultravioleta: Estudo Da Influência Das Fibras, de Produtos Específicos E Da Variação Do Fator Com O Uso Em Peça Confeccionada." Universidade da Beira Interior.
- CITEVE. 2011. "Relatório Técnico: Desenvolvimento de Acabamentos Funcionais."
- Greinert, Rüdiger, Esther de Vries, Friederike Erdmann, Carolina Espina, Anssi Auvinen, Ausrele Kesminiene, and Joachim Schüz. 2015. "European Code Against Cancer 4th Edition: Ultraviolet Radiation and Cancer." *The International Journal of Cancer Epidemiology, Detection, and Prevention*, 1-9.
- Guaratini, Cláudia, and Maria Zanoni. 2000. "Corantes Têxteis." *Química Nova*.
- Holick, Michael F. 2014. "Cancer, Sunlight and Vitamin D." *Journal of Clinical and Translational Endocrinology* 1 (4). Elsevier Inc: 179-86.
- Jarosławski, Janusz, Jakub Wink, Aleksandra Lesiak, Piotr S Sobolewski, Janusz W Krzys, and Joanna Narbutt. 2014. "Controlling Adverse and Beneficial Effects of Solar UV Radiation by Wearing Suitable Clothes - Spectral Transmission of Different Kinds of Fabrics." *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 140: 105-10.
- Kim, Y.K. 2015. "Ultraviolet Protection Finishes for Textiles." In *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection*, edited by Roshan Paul, 463-85. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Liga Portuguesa Contra o Cancro. 2015. "O Melanoma." <http://ligacontracancro.pt/gca/index.php?id=201>.
- Morgado, José. 2014. "Funcionalização de Substratos Têxteis." CITEVE - SENAI/CETIQT. Vila Nova de Famalicão.
- Oliveira, Fernando. 2009. "Tese de Mestrado: Tingimento Da Poliamida 6.6 Com Corante ácidos, Reativos E Diretos Após Modificação Superficial Com Descarga Plasmática de Dupla Barreira Dielétrica (DBD)." Universidade do Minho.
- OMS. 2015. "Skin Cancers: How Common Is Skin Cancer?" <http://www.who.int/uv/faq/skincancer/en/index1.html>.
- Organização Mundial de Saúde. 2006. "Solar Ultraviolet Radiation - Global Burden of Disease from Solar Ultraviolet Radiation." *Environmental Burden of Disease Series*, no. 13.
- Pospíšil, J., and S. Nespurek. 2000. "Photostabilization of Coatings. Mechanisms and Performance." *Progress in Polymer Science* 25: 1261-1335.
- Rubeziene, V., S. Varnaite, J. Baltusnikaite, and I. Padleckiene. 2012. "Effects of Light Exposure on Textile Durability." In *Understanding and Improving the Durability of Textiles*, edited by Patricia A. Annis, 104-25. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Salem, Vidal. 2010. *Tingimento Têxtil. Fibras, Conceitos E Tecnologias*. Edgard Blücher.

- Sánchez, José Cegarra. 2006. "Têxteis Inteligentes." *Revista de La Industria Têxtil*, no. 82.
- Sarkar, A. K. 2005. "Textiles for UV Protection." In *Textiles for Protection*, edited by Richard A. Scott, 355-74. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Shenenberger, Donald W. 2012. "Cutaneous Malignant Melanoma: A Primary Care Perspective." *Am Fam Physician*. <http://www.aafp.org/afp/2012/0115/p161.html>.
- Simon, Stacy. 2015. "Melanoma Skin Cancer Rates Are on the Rise." <http://www.cancer.org/cancer/news/news/melanoma-skin-cancer-rates-are-on-the-rise>.
- Skin Cancer Foundation. 2015a. "Carcionoma Basocelular." <http://www.skincancer.org/pt-PT/basal-cell-carcinoma>.
- Skin Cancer Foundation. 2015b. "Carcionoma de Células Escamosas." <http://www.skincancer.org/pt-PT/squamous-cell-carcinoma>.
- Zimniewska, M, and J Batog. 2012. *Ultraviolet-Blocking Properties of Natural Fibres*. Edited by Ryszard Kozłowski. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Anexo I - Tratamentos Prévios

O tratamento prévio feito à malha 100% CO, foi feito segundo o seguinte receituário:

- **Meia Branqueação:**

0,5 mL/L *Diadavin*[®] UN - Detergente para remoção de resíduos e gordura

3 mL/L Água Oxigenada 200vol.

2 mL/L Soda Cáustica a 50%

A operação decorreu durante 30 minutos à temperatura de 98 °C.

- **Acerto PH:**

0,5 mL/L Ácido Acético

À temperatura de 50°C durante 10 minutos

- **Eliminação Peróxido:**

0,5 mL/L *Baylase*[®] EFR - Enzima para remoção do peróxido

A etapa final foi feita à temperatura de 50 °C durante 10 minutos.

Quanto ao tratamento prévio feito à malha 90% PA e 10% EA, foi seguido o seguinte receituário:

- **Lavagem da Malha:**

0,5 mL/L *Diadavin*[®] UN

0,5 g/L Carbonato de Sódio

A lavagem tem duração de 15 minutos à temperatura de 70 °C.

- **Acerto pH:**

0,5 mL/L Ácido Acético

O acerto do pH ocorre à temperatura de 50 °C por 10 minutos.

Anexo II - Resultados detalhados do UPF: 1^{as} Estruturas Têxteis

Após análise das malhas de algodão, CO, e poliamida e elastano, PA/EA, os resultados obtidos são os apresentados na Tabela 25 e Tabela 26.

Tabela 25. Resultados detalhados da análise da proteção UV, nas 1^{as} estruturas têxteis das malhas de algodão.

		Sem Agente	2% UV-SUN® CEL LIQ	4% Rayosan® C Paste	
			Tingimento	Tingimento	Acabamento
CO Claro	UPF Médio	844	1920	745	1073
	Classificação	50+	50+	50+	50+
	T _{UVA} (%)	0,36	0,1	0,53	0,43
	T _{UVB} (%)	0,07	0,05	0,06	0,05
CO Médio	UPF Médio	>2000	>2000	>2000	>2000
	Classificação	50+	50+	50+	50+
	T _{UVA} (%)	0,05	0,05	0,05	0,05
	T _{UVB} (%)	0,05	0,05	0,05	0,05
CO Escuro	UPF Médio	>2000	>2000	>2000	>2000
	Classificação	50+	50+	50+	50+
	T _{UVA} (%)	0,05	0,05	0,05	0,05
	T _{UVB} (%)	0,05	0,05	0,05	0,05

Tabela 26. Resultados detalhados da análise da proteção UV, nas 1^{as} estruturas têxteis das malhas de poliamida.

		Sem Agente	2% UV-SUN® CEL LIQ	4% Rayosan® C Paste	
			Tingimento	Tingimento	Acabamento
PA Claro	UPF Médio	1997	1997	1941	1973
	Classificação	50+	50+	50+	50+
	T _{UVA} (%)	0,05	0,09	0,06	0,05
	T _{UVB} (%)	0,05	0,05	0,05	0,05
PA Médio	UPF Médio	>2000	>2000	>2000	>2000
	Classificação	50+	50+	50+	50+
	T _{UVA} (%)	0,05	0,05	0,05	0,05
	T _{UVB} (%)	0,05	0,05	0,05	0,05
PA Escuro	UPF Médio	>2000	>2000	>2000	>2000
	Classificação	50+	50+	50+	50+
	T _{UVA} (%)	0,05	0,05	0,05	0,05
	T _{UVB} (%)	0,05	0,05	0,05	0,05

Anexo III - Resultados detalhados do UPF: 2^{as} Estruturas Têxteis

Após análise das malhas de algodão, CO, e poliamida e elastano, PA/EA, os resultados obtidos são os apresentados na Tabela 25 e Tabela 26.

Tabela 27. Resultados detalhados da análise da proteção UV, nas 2^{as} estruturas têxteis das malhas de algodão.

		Sem Agente	2% UV-SUN® CEL LIQ
CO Claro	UPF Médio	17	47
	Classificação	15	40
	T _{UVA} (%)	8,58	4,06
	T _{UVB} (%)	0,39	1,93
CO Médio	UPF Médio	60	81
	Classificação	50+	50+
	T _{UVA} (%)	1,99	1,51
	T _{UVB} (%)	1,64	1,19
CO Escuro	UPF Médio	73	102
	Classificação	50+	50+
	T _{UVA} (%)	1,65	1,26
	T _{UVB} (%)	1,39	1,02

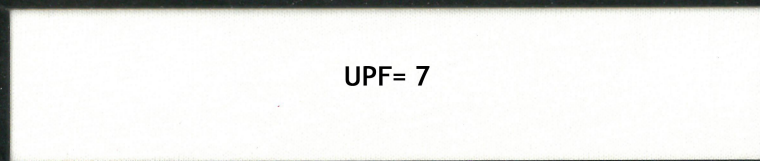
Tabela 28. Resultados detalhados da análise da proteção UV, nas 2^{as} estruturas têxteis das malhas de poliamida.

		Sem Agente	2% UV-SUN® CEL LIQ
PA Claro	UPF Médio	527	841
	Classificação	50+	50+
	T _{UVA} (%)	0,51	0,39
	T _{UVB} (%)	0,17	0,1
PA Médio	UPF Médio	618	719
	Classificação	50+	50+
	T _{UVA} (%)	0,19	0,21
	T _{UVB} (%)	0,14	0,13
PA Escuro	UPF Médio	1002	958
	Classificação	50+	50+
	T _{UVA} (%)	0,1	0,14
	T _{UVB} (%)	0,08	0,11

Anexo IV - Análise Comparativa das Amostras Preparadas

As páginas seguintes apresentam a análise comparativa das amostras de algodão e poliamida/ elastano. São mostradas as amostras tingidas não-funcionalizadas e tingidas com agente funcional ao longo dos ciclos de lavagem.

Amostra em Cru



Amostras Tingidas

Claro

Médio

Escuro



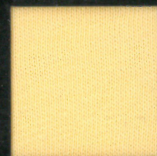
UPF= 17

UPF= 60

UPF= 73

Amostra com 2% Agente Funcionalizador

0 Lavagens

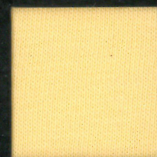


UPF= 47

UPF= 81

UPF= 102

1 Lavagem

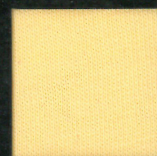


UPF= 44

UPF= 72

UPF= 92

5 Lavagens

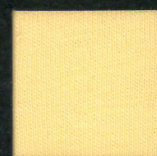


UPF= 40

UPF= 62

UPF= 83

10 Lavagens

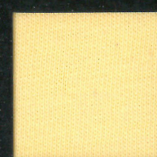


UPF= 33

UPF= 54

UPF= 68

20 Lavagens



UPF= 27

UPF= 41

UPF= 48

40 Lavagens



UPF= 18

UPF= 31

UPF= 36

Amostra em Cru

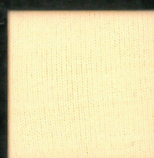
UPF= 332

Amostras Tingidas

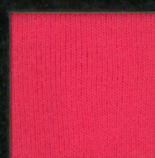
Claro

Médio

Escuro



UPF= 527



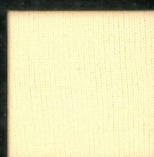
UPF= 668



UPF= 1002

Amostra com 2% Agente Funcionalizador

0 Lavagens



UPF= 841

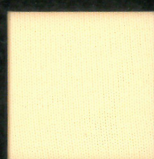


UPF= 719



UPF= 958

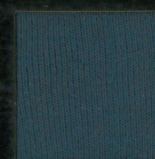
1 Lavagem



UPF= 598



UPF= 594



UPF= 756

5 Lavagens



UPF= 570



UPF= 470



UPF= 684

10 Lavagens



UPF= 507



UPF= 393



UPF= 530

20 Lavagens



UPF= 407

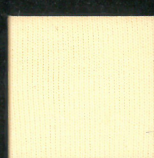


UPF= 313



UPF= 467

40 Lavagens



UPF= 369



UPF= 263



UPF= 359